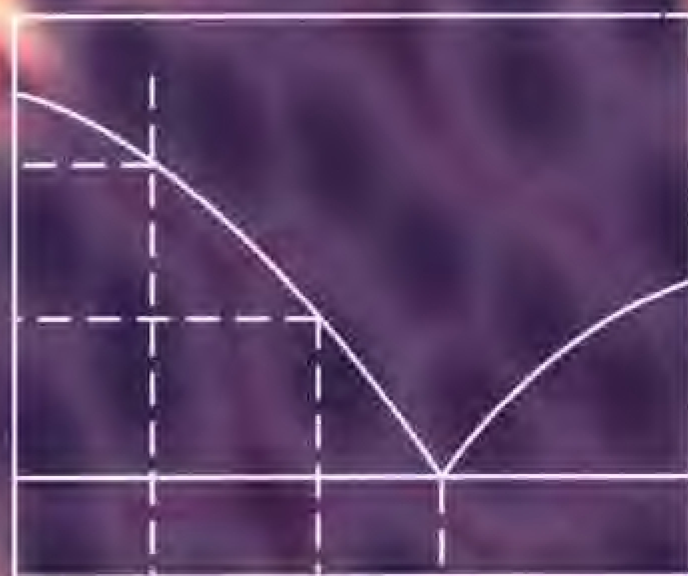
国家理科基地规划教材

南开大学近代化学教材丛书

近代物理化学

第三版（上册）

朱志昂 主编





科学出版社
www.sciencep.com

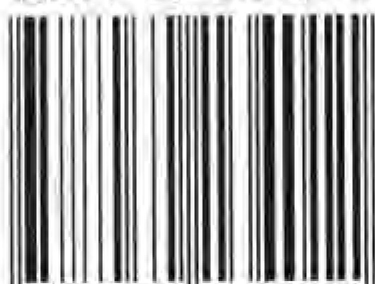
(O-1959.0101)

国家理科基地规划教材

南开大学近代化学教材丛书

高等教育分社
电话：010-64015208
传真：010-64011127
E-mail：chem-edu@cspg.net

ISBN 7-03-013401-X



9 787030 134011 >

ISBN 7-03-013401-X
定价：64.00 元(含上、下册)

国家理科基地规划教材
南开大学近代化学教材丛书

近代物理化学

第三版

（上册）

朱志昂　主编

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书是南开大学近代化学教材丛书基础课程教材之一，是21世纪的课程教材。同时也是在作者编著的《物理化学教程(第二版)》的基础上，参阅近年来国内有关物理化学的最新科研和教学成果修订而成的。

本书分上、下两册。上册包括：气体，热力学第一定律，热力学第二定律，热力学函数规定值，统计热力学基本原理，混合物和溶液，相平衡等七章。下册包括：化学平衡，化学动力学，基元反应速率理论，几类特殊反应的动力学，电化学，界面现象，胶体化学等七章。

本书系编者20余年教学成果及经验之总结。本书内容丰富，重点突出，特别注重宏观与微观的结合，融会近代学科前沿新知识，具有鲜明的创新特色。作者对概念、原理的阐析十分精辟，言简而意确。本书各章安排了较多的习题，并列出了近若干年来有关的参考文献，有利于扩大学生的知识面，反映学科的新进展。

本书可作为化学类专业物理化学课程的教材，也可供应用化学、化工、生命科学、环境科学等专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

近代物理化学(上册)/朱志昂主编．—3版．—北京：科学出版社，2004
(国家理科基地规划教材·南开大学近代化学教材丛书)
ISBN 7-03-013401-X

Ⅰ．近… Ⅱ．朱… Ⅲ．物理化学-高等学校-教材 Ⅳ．O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第047034号

责任编辑：刘俊来 姜 勇／责任校对：钟 洋
责任印制：安春生／封面设计：陈 敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码 100717
http://www.sciencep.com

[illegible] 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1984年4月第一版湖南教育出版社出版
2004年9月第 三 版 开本：B5(720×1000)
2004年9月第一次印刷 印张：26 1/4
印数：1—3 000 字数：502 000

定价：64.00元(含上、下册)

(如有印装质量问题，我社负责调换〈新欣〉)

《南开大学近代化学教材丛书》序

自 1997 年，南开大学化学学院开始进行面向 21 世纪的化学教育改革试点，首先参考了国内外高校的先进化学教育方案，设计了一套创新的教学计划和课程体系，优化的化学课程设置体系如下。

南开大学化学教育课程设置试点方案

第一类课程	必修基础课(本科一年级至三年级)
	化学概论　物理化学(含结构化学)　无机化学　有机化学　近代分析科学
	实验化学——基础实验化学　中级实验化学　综合实验化学
第二类课程	副修课程(三年级下开设，每个学生任选 3 门)
	高等有机化学　高分子科学　量子化学与应用　计算机化学　化学生物学　近代化学工程
第三类课程	专业选修课及任选课(四年级)
	分支学科专业指定选修课　学士毕业论文研究
	特别任选课　绿色化学　纳米化学　组合化学　药物化学　材料化学　……

大学本科一年级第一门启蒙课程“化学概论”，即国际高校通行的 General Chemistry，过去此课程名称错译为“普通化学”，就当前改革大潮之际，应及时加以纠正。经征求教育部高教司的同意，正式定名为“化学概论”。这门课程的教学目的是：以概论的形式向学生讲授化学学科的科学属性，她在科学体系中的地位及其与其他相关学科的关系，她在人类社会中对人类生活与生产的作用与意义，本学科的发展历程和她在当代的发展形势，特别是她的分支学科与边缘交叉学科在进入新世纪的发展趋势，她对支持人类社会可持续发展的重要作用，本学科的教学计划和培养目标，对学生的要求等等。本课程是一门学科概貌的引论课，是高中化学与大学化学沟通的桥梁课，既是通才教育课，又是素质教育课，同时也是本门学科基础知识讲授课，教书育人，多种任务并举，采用的主教材是申泮文主编的《近代化学导论》。

在化学概论课之后，继之以物理化学与结构化学大课，在物理与结构化学原理的指导下，后面并列先后开设无机化学、有机化学、近代分析科学三门化学主干课。化学实验课分年度独立设课。以上安排构成了基础必修课程体系(第一类课程)，这种课程设置模式，体现了 21 世纪学科发展特点的多学科知识交叉与渗透，本学科的继往开来，适应当前社会经济建设发展趋势，提高和拓宽学生的理论知识水平。

本课程体系独有的特色，是设立了副修课程(第二类课程)，目前暂设 6 门课：

高等有机化学、高分子科学、计算机化学、量子化学与应用、化学生物学与生物技术、近代化学工程。学生在读完了必修基础课之后,可以在自己感兴趣的化学领域,自主(或在教师的咨询指导下)选修其中的3门选课,构成一个未来方向的知识准备。例如,某学生在基础课学习中,对有机化学结构理论和反应机理产生了浓厚的兴趣,准备将来在这方面作理论研究,他可以在副修课程中选读高等有机化学、量子化学和计算机化学3门,做未来深入的准备。如果另一学生对生命科学和生物技术感兴趣,他可以选读化学生物学、高分子科学和近代化学工程3门课,作为未来前进的准备,等等。把选课自主权交给学生自己掌握,为的是培养学生的自主选择自主发展意识,发挥他们自主的创新才能。副修课程准备常年开设,学生如果愿意增选其中一门或两门课程,可以在四年级有余力的时候加选。

到四年级,学生分入分支学科专业,按专业需要选修专门选修课和毕业论文。另外鼓励全体教师发挥积极性,百花齐放、百家争鸣,开设当今前沿知识课,繁荣化学教坛。

千里之行,始于足下,欲使教学改革方案得到具体实施,必须把改革方案落实到新课程的教材上,没有实体教材,任何教学改革只能是一句空话。为此,我们为教学改革作了最大的力量投入,组织校内外(兄弟院校和科技机构)的优势力量共同协作,成立了南开大学近代化学教材丛书编委会,群策群力,按照教改方案和课程设计,编撰一整套新教材,迎接教育改革新时代的到来。

我们新教材的编撰原则是:(1)以百年诺贝尔自然科学奖为背景,展示化学未来发展趋势;(2)收列文献新颖水平达到今日国际前沿;(3)重视我国科学家的科学成就;(4)重视培养学生的自主学习动力和发展创新思维。我们编撰系统的整套教改教材的举措,在高等学院也是一项创举,感谢南开大学校院、天津市教育委员会、教育部高教司等单位领导给予的大力支持,也感谢高等教育出版社、科学出版社和化学工业出版社所给予的慷慨帮助,分担了全套教材的出版任务。我们也对参加本套丛书编撰工作的兄弟院校和研究机构的专家学者(通信编委和顾问)表示衷心的感谢,没有他们的参与,这套丛书是难以胜利完成的。

丛书编委会将继续工作,努力于编撰高年级选修课和研究生课程的教材,希望和祝愿兄弟院校的专家和学者们,能够把你们的化学著作加入到我们的行列中来,我们肯定会全心全意地做好我们的服务工作。

本项教改课程方案和教材丛书适用于大学本科化学各类专业,希望得到广泛的批评和指正,谢谢!

《南开大学近代化学教材丛书》编委会

前 言

20世纪的化学取得了辉煌的成就，化学已发展成为一门中心科学，21世纪的化学面临巨大的机遇和挑战。作为化学学科中的一个重要分支，物理化学承担着建立化学科学基础理论的重要任务。物理化学课在化学人才培养过程中发挥着极其重要的作用。

国外及国内的一些物理化学教材包括物理化学和结构化学两部分。鉴于国内大多数高校将“物理化学”和“结构化学”分两门开设，因此本教材是不含“结构化学”的物理化学教材，但在内容上力图使之互相呼应。并尽可能从分子水平出发，用统计力学基本原理诠释物理化学的宏观物理量及规律性。以期使微观内容和宏观内容在教材中相互结合。

当前化学科学的发展趋势是：(1)微观和宏观相结合；(2)静态和动态相结合；(3)科学的进化由复杂到简单，再由简单到复杂，循环往复，螺旋上升。为适应当前科学的迅猛发展趋势，作为基础课的物理化学在内容上要有所调整和更新，以期做到微观和宏观相结合、理论与应用相结合。本书是在作者编著的《物理化学教程(第二版)》(湖南教育出版社，1991年)的基础上，参阅了近年来国内外有关物理化学的最新科研和教学成果，并根据作者在南开大学讲授物理化学二十余年的教学经验编写成的。

本书的编写主旨是力求把基本概念、基本定理和基本公式叙述完整、确切和透彻，使整个理论体系脉络清晰，宏观理论与微观理论并重。以百年来有关物理化学的诺贝尔自然科学奖作为本书相关部分的讲述背景，借以启发学生的创新思维和创新能力。本书各章除了安排大量的习题外，还提供了近年来有关物理化学教学内容的参考资料，以有利于学生的检索，扩大学生的知识面和加深对教学内容的理解。本书所用的物理化学单位均采用国际单位制(SI)。

本书共十四章，分上、下两册出版。其中第七章由阮文娟执笔，第十三、十四章由张智慧执笔，其余诸章由朱志昂执笔。全书由朱志昂统稿、定稿。

限于编者水平，书中错误和不当之处在所难免，肯望读者不吝指正，以便再版时修改和提高。

朱志昂

2003年10月于南开园

目　录

第1章 气 体

物质的聚集状态主要可以分为三类:气态、液态和固态。气态的特征是其所占体积对温度和压力的变化非常敏感,没有固定的形状,能够充满整个容器。液态与气态相似,也没有固定的形状,其形状依容器而定;但与气态不同,它有一定的表面,能使之限制在它所占空间的范围内;正是这个表面,造成了液体的许多特性。固态与液态、气态相比,有显著不同,它本身就有一个确定的形状,其体积随温度和压力的改变没有明显的变化。气态在这三类聚集状态中比较而言,有着最简单的定量描述。我们首先讨论气体的目的在于:(1)通过我们对周围宏观物质的研究,从获得的实验结果,得出一般规律或定律;(2)建立微观分子模型;(3)对观察到的宏观现象作出微观本质的解释。除此以外,也为学习热力学和统计力学理论,提供一个简单而易懂的物质体系。

1.1 理想气体

理想气体是指分子间无相互作用力,分子的体积可视为零的气体。在高温低压下,任何实际气体的行为都很接近于理想气体的行为。这里,我们从三个经验定律(即波义耳定律、盖·吕萨克定律和阿伏伽德罗定律)来导出理想气体状态方程式,它是一切气体在压力趋于零时的最简单的定量描述。

1.1.1 理想气体状态方程

波义耳定律 早在1662年,英国人Robert Boyle做了一系列压力对一定量空气体积的影响实验。得到在恒定温度下,一定量气体的体积与其压力成反比。用数学公式表示,即

$$V \propto 1/p \quad 或 \quad pV = K \tag{1-1}$$

式中p代表气体的压力,V代表一定量气体的体积,K代表比例常数。

盖·吕萨克定律 法国人Joseph Gay-Lussac从1802年到1808年详细做了在压力不变的情况下,气体体积随温度变化的实验。得到在一定压力下,一定量气体的体积与其绝对温度成正比。即

$$V \propto T \quad 或 \quad V/T = 常数 \tag{1-2}$$

式中T代表热力学温度,其单位是K,即“开”。T与摄氏温度t的关系为

$$T/\mathrm{K} = t/^\circ\mathrm{C} + 273.15 \tag{1-3}$$

阿伏伽德罗定律 1811年意大利人 Amadeo Avogadro 提出,在同温同压下,相同体积的不同气体含有相同数目的分子。用数学式表示,即

$$V \propto n \quad 或 \quad V_m = V/n = 常数(温度和压力恒定) \tag{1-4}$$

式中 n 是物质的量,单位是摩尔。V_m 是摩尔体积,按照阿伏伽德罗定律,在一定温度、压力下,V_m 应该是一个不依赖于气体化学组成的常数。

关于摩尔的概念是十分重要的,它经常被用于物理化学中。摩尔(mole)是国际单位制(SI units)中物质的量(amount of substance)的单位,用符号 mol 表示。物质的量是在量纲上独立的7个基本物理量之一,它不是由其他量导出来的,是化学中极其重要的量。物质的量的定义是,物质体系中指定的基本单元的数目 N 除以 Avogadro 常量 N_A,用符号 n 代表,对物质B,有 $n_B \equiv N_B/N_A$,N_B 是物质B中指定的基本单元的数目。在使用物质的量时,基本单元必须指明。基本单元可以是原子、分子、离子、原子团、电子、光子等,或是这些粒子的特定组合。基本单元可以是已知实际存在的,或想像存在的,特定组合不限于整数的原子或分子的组合。因此,H、O、OH、H_2、O_2、H_2O、$\frac{1}{2}H_2O$、$(2H_2+O_2)$、Ca^{2+}、$\frac{1}{2}Ca^{2+}$ 等都可作为基本单元。我们可以说 1mol H_2 或 0.5mol $(2H_2)$,但说 1mol 氢就不明确了。因此,在具体使用物质的量时,必须用物质B的化学式指明基本单元。一摩尔物质的量是该物质体系中所包含的基本单元数目与0.012千克 ^{12}C 中 ^{12}C 原子数目相等,这个数目称为 Avogadro 数。经各种实验测定的 Avogadro 数为 $6.022\,136\,7\times10^{23}$。Avogadro 数是一个纯数,没有单位,而 Avogadro 常量是有单位的,其单位为 mol^{-1}。最后应指出,物质的量这一量的名称中的物质,决不是指一般的宏观物体或物,而是指原子、分子……的基本单元。

应该指出,在一个广度量 X 名称前的形容词“摩尔(的)”(molar)的意义只限于“除以物质的量 n”,即摩尔量 $X_m \equiv X/n$。例如,摩尔体积 $V_m \equiv V/n$,摩尔质量 $M \equiv m/n$,摩尔热容 $C_m \equiv C/n$ 等。摩尔量名称中的形容词“摩尔”,不应该理解成物质的量的SI单位的摩尔(mole),不应该将形容词“摩尔”理解成为“每摩尔”(mol^{-1})的意思。这是因为任何一个量的定义不应该包含或暗含某个特定单位。根据摩尔量的定义,我们只能够理解成为每单位物质的量的意思,至于物质的量选用什么单位,完全是任意的,它不是定义摩尔量的条件。

理想气体状态方程 上述三个经验定律,总共涉及了4个变量 p、V、T、n。如果将3个定律综合,可以得到

$$V \propto nT/p \quad 或 \quad \frac{pV}{nT} = 常数$$

这是一个各种气体都适用的常数,称为通用气体常数,用 R 代表,上式变为

$$pV = nRT \quad 或 \quad pV_m = RT \tag{1-5}$$

若将 n 用 m/M 代替（m 是质量，M 是摩尔质量），并结合密度的定义 $\rho = m/V$，式(1-5)变换成 $pV = mRT/M$，即得

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \tag{1-6}$$

式(1-6)反映了低压下气体密度变化的规律，它表达了质量、体积、温度、压力以及化学组成(表现为摩尔质量 M)之间的函数关系。不同气体的特性(M)在式中也有反映。原来 $pV = nRT$ 是与气体的化学组成无关的，它突出了气体的共性，但转换成 $\rho = pM/(RT)$，不同气体的特性就显示出来了。

式(1-5)称为理想气体状态方程式，它的基础是气体在低压下的经验规律。在高压低温下，由式(1-5)计算所得的结果与实验测定值有较大偏差，为此，我们引入"理想气体(ideal gas)"的概念。在任何压力和温度下均能严格服从式(1-5)的气体称为理想气体。理想气体的概念是一种科学抽象的概念，客观实际中并不存在这种气体。一切实际气体在其压力趋于零时才具有理想气体的性质。理想气体只能看作是实际气体在其压力趋于零时的极限情况，是一切实际气体的共性。从微观分子模型角度来看，实际气体与理想气体的不同在于，前者分子间有相互作用而且分子本身具有一定体积，而后者则没有，分子被当作质点来看待。在低压和压力趋于零的情况下，上述两个因素均可忽略，因此实际气体在低压下均能较好地服从式(1-5)。

1.1.2 气体常数

气体常数 R 值的测定在原则上可以通过对一定量气体直接测量其 p、V、T 的数值，然后用 $R = pV/nT$ 来计算 R 值。但是，实验所用的气体是实际气体，只有当压力趋于零时才服从式(1-5)。当压力很低时，一定量气体的体积就很大，在实验上不易测准。因此采用外推法，在温度不变的条件下，测定一定量气体的 p 和 V，作 $\frac{pV}{nT}$-p 图，如图 1-1 所示，然后外推至 $p = 0$ 处，得到 $\lim\limits_{p \to 0}\left(\frac{pV}{nT}\right)$ 值。用 $\lim\limits_{p \to 0}\left(\frac{pV}{nT}\right)$ 值来计算 R 值，即

$$R = \lim_{p \to 0}\left(\frac{pV}{nT}\right) \tag{1-7}$$

例如，对 1mol 气体在 0℃ 和不同压力下测定其 pV 值，然后作图外推至 $p = 0$ 处，求得 $\lim\limits_{p \to 0}(pV) = 22.414\text{atm}\cdot\text{L}$。因此

$$R = \frac{22.414\text{atm} \cdot \text{L}}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}} = 0.082\,06\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由此可知，1mol 理想气体在 0℃ 和 1 大气压(标准状况 STP)下的摩尔体积等于 $22.414\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$。

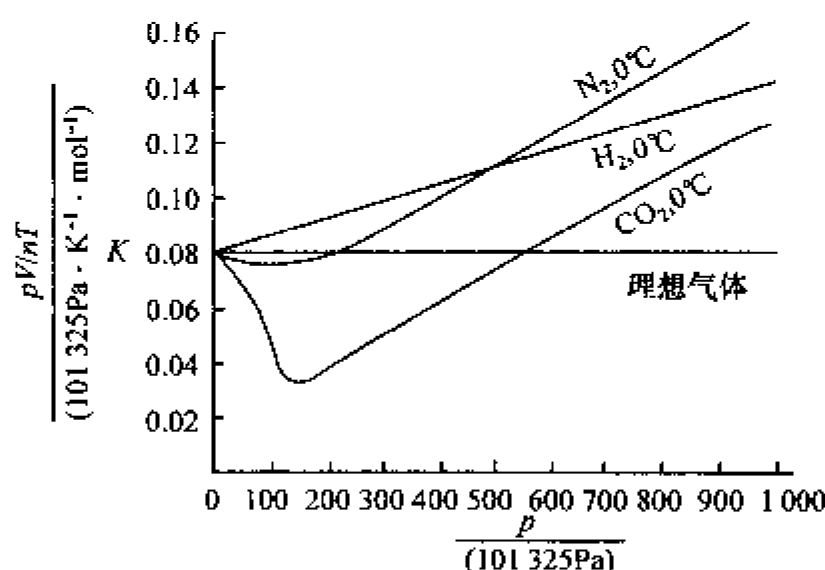


图 1-1　外推法求 R 值

R 的数值随 p、V、T、n 的单位而定,在 SI 单位中,T 用热力学温度(K),n 用摩尔(mol),p 用牛顿/米^2($N \cdot m^{-2}$),也称为帕(Pascal,代号 Pa)。[$1Pa = 1N \cdot m^{-2}$, $1N \equiv 1kg \cdot m \cdot s^{-2} = (1\ 000g)(100cm) \cdot s^{-2} = 10^5 dyn$, $1Pa = (10^5 dyn)/(10^2 cm)^2 = 10 dyn \cdot cm^{-2}$]在化学中,习惯上用毫米汞柱(mmHg)作为压力的单位。1mmHg 也称为 1torr(托),它代表在 0℃ 时 1mmHg 受重力场作用在单位面积上的向下力,此力等于质量 m 乘重力加速度 g($g = 980.665 cm \cdot s^{-2}$)。因此,高度为 h、质量为 m、横截面积为 $\mathscr{A}$、体积为 V、密度为 ρ 的汞柱所施的压力 p 为

$$p = \frac{mg}{\mathscr{A}} = \frac{\rho Vg}{\mathscr{A}} = \frac{\rho \mathscr{A} hg}{\mathscr{A}} = \rho gh$$

0℃ 时汞的密度 $\rho = 13.595\ 1 g \cdot cm^{-3}$。因此

$$\begin{aligned} 1torr &= 1mmHg = 13.595\ 1 g \cdot cm^{-3} \times 980.665 dyn \cdot g^{-1} \times 0.1 cm \\ &= 1\ 333.22 dyn \cdot cm^{-2} = 133.322 N \cdot m^{-2} \end{aligned}$$

1atm 被定义为正好等于 760mmHg:

$$\begin{aligned} 1atm &\equiv 760mmHg = 1.013\ 25 \times 10^6 dyn \cdot cm^{-2} \\ &= 1.013\ 25 \times 10^5 N \cdot m^{-2} \end{aligned}$$

V 的单位在 SI 单位中用 m^3(立方米),在非 SI 单位中用 L(升)或 mL(毫升)。pV 乘积相当于能量,因此也可以用能量的单位。在 SI 单位中能量的单位是 J(焦耳),$1J \equiv 1N \cdot m$。在 c.g.s 单位中能量的单位是 erg(尔格),$1erg \equiv 1dyn \cdot cm$, $1J = (10^5 dyn)(10^2 cm) = 10^7 erg$。因此,当 p 用 $dyn \cdot cm^{-2}$ 表示,V_m 用 $cm^3 \cdot mol^{-1}$ 表示时,则

$$\begin{aligned} R = \frac{pV_m}{T} &= \frac{(1.013\ 25 \times 10^6 dyn \cdot cm^{-2})(22.414 \times 10^3 cm^3)}{273.15K \cdot mol} \\ &= 8.314 \times 10^7 ergs \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \\ &= 8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

或分别用 $N\cdot m^{-2}$ 和 $m^3\cdot mol^{-1}$ 时，则

$$R=\frac{pV_m}{T}=\frac{(1.013\,25\times10^5 N\cdot m^{-2})(2.241\,4\times10^{-2}m^3)}{273.15K\cdot mol}$$
$$=8.314N\cdot m\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$=8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

因为 1cal(卡)≡4.184 0J，所以

$$R=(8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})/(4.184J\cdot cal^{-1})=1.987cal\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

各种单位的 R 值列表如下：

数　值	单　位	数　值	单　位
0.082 06	$L\cdot atm\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	8.314	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
82.06	$mL\cdot atm\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	1.987	$cal\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
8.314×10^7	$erg\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$		

* $1L=1dm^3=10^3cm^3$，$1mL=1cm^3$。

例　在 0℃ 时三甲胺的密度 ρ 随压力 p 的变化数据如下：

p/101 325Pa	$\rho/(g\cdot L^{-1})$	p/101 325Pa	$\rho/(g\cdot L^{-1})$
0.2	0.533 6	0.6	1.636 3
0.4	1.079 0	0.8	2.205 4

计算三甲胺的摩尔质量 M。

解　$$\lim_{p\to0}(pV)=nRT=\frac{m}{M}RT$$

$$M=RT\lim_{p\to0}\left(\frac{m}{pV}\right)=RT\lim_{p\to0}\left(\frac{\rho}{p}\right)$$

式中 m 代表质量。以 ρ/p 对 p 作图，用外推法求出 $\lim_{p\to0}(\rho/p)$ 值。由图 1-2 可知，$\lim_{p\to0}(\rho/p)=2.638\,2g\cdot L^{-1}\cdot 101\,325Pa^{-1}$ 因此，

$$M=RT\lim_{p\to0}(\rho/p)$$
$$=0.082\,06L\cdot atm\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times273.15K\times2.638\,2g\cdot L^{-1}\cdot atm^{-1}$$
$$=59.134g\cdot mol^{-1}$$

理论值为 $59.112g\cdot mol^{-1}$。

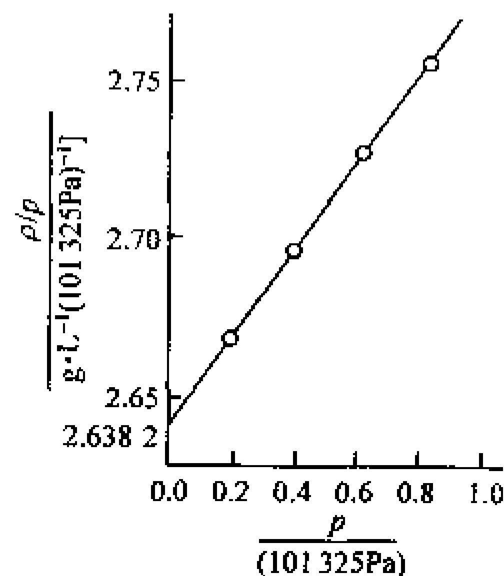


图 1-2　0℃时三甲胺的 $\frac{\rho}{p}$-p 图

1.1.3 混合理想气体定律

以上讨论的仅是纯理想气体的行为,理想气体混合物,同样遵守理想气体状态方程

$$pV = \sum_i n_i RT = \frac{m}{\langle M \rangle} RT \tag{1-8}$$

式中 m 是混合气体的质量,$\langle M \rangle$是混合气体的平均摩尔质量。它与各组分的摩尔质量之间的关系为

$$\langle M \rangle = \sum_i X_i M_i \tag{1-9}$$

式中 X_i 是混合气体中第 i 组分的摩尔分数。各组分对混合气体的性质的贡献有多大?从实验上得到低压下气体混合物的两个定律,即道尔顿(Dalton)分压定律及阿马格(Amagat)分体积定律,简称为分压定律及分体积定律。

分压定律 分压定律可表述为:混合理想气体的总压 p 等于各组分气体的分压 p_i 之和。所谓分压,就是混合气体中的某组分单独存在,并具有与混合气体相同的温度和体积时所产生的压力。即有

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_i = \sum_i p_i \tag{1-10}$$

总压力与分压力的含义可表示于图 1-3 中。

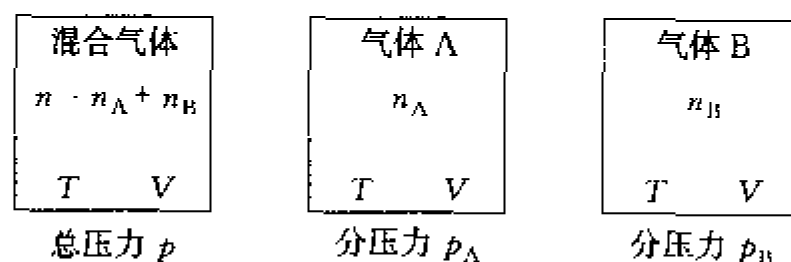


图 1-3 总压力与分压力示意图

道尔顿从实验得出结论

$$p = p_A + p_B$$

该实验定律所显示的规律,其实是气体具有理想气体行为的必然结果,即

$$p = (n_A + n_B)\frac{RT}{V} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} = p_A + p_B$$

低压气体近似服从理想气体行为,所以能够近似服从分压定律。

混合气体中某组分 i 的分压与总压之比可由理想气体状态方程得出,为

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i RT/V}{\sum_i (n_i RT/V)} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = X_i$$

即

$$p_i = X_i p \tag{1-11}$$

式(1-11)表明各组分的分压可由该组分的摩尔分数与总压的乘积来获得。

分体积定律 阿马格对低压气体的实验测定表明,混合气的总体积等于各组分的分体积之和,即

$$V = \sum_i V_i \tag{1-12}$$

式中 V_i 是组分 i 的分体积,也就是组分 i 气体在与混合气体同温同压下单独存在时所占据的体积。可用图1-4表示。

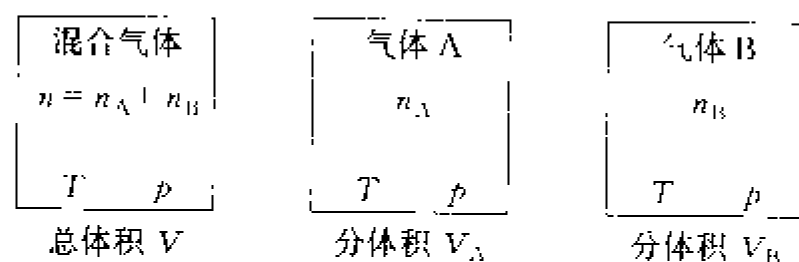


图1-4 总体积与分体积示意图

可以此推出分体积定律

$$V = V_A + V_B$$

分体积定律同样是气体具有理想行为时的必然结果。此点留待读者自行推导与分析。

混合气体中某组分 i 的分体积 V_i 与混合气体总体积 V 之比 V_i/V 称为 i 组分的体积分数亦为其摩尔分数

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i RT/p}{\sum_i (n_i RT/p)} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = X_i$$

$$V_i = X_i V \tag{1-13}$$

1.2 实际气体

实际气体分子间有相互作用力,分子本身具有一定的体积。因此,除低压情况下,实际气体一般不服从式(1-5)。下面以理想气体为参考态,讨论实际气体的 p、V、T 行为,实际气体的状态方程,以及实际气体与理想气体偏差程度的压缩因子。

1.2.1 实际气体的 p、V、T 行为

实际气体只有在低压下近似地符合理想气体状态方程。而在高压低温下,一切实际气体均出现明显偏差。不同种的实际气体在273.2K时 pV_m 对 p 的等温线如图1-5所示。对于理想气体,在任意压力下,pV_m 均应为定值,图中表现为

水平的直线。而实际气体则偏离直线,例如在 CH_4 的等温线上,随着压力的增加,pV_m 值先是降低,而后是逐渐增大。图中 H_2 的等温线上没有出现最低点,但在较低的温度下,氢的曲线形状也会像 CO、CH_4 一样出现最低点。

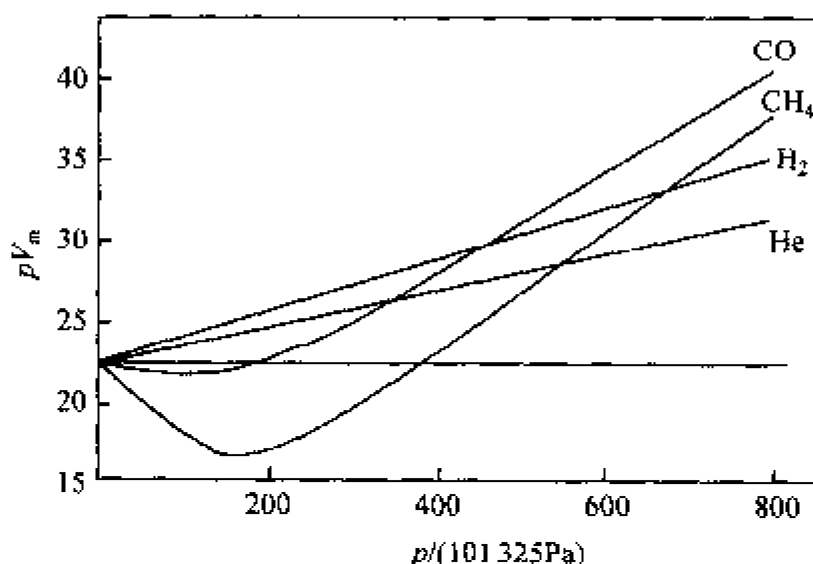


图 1-5 一些实际气体的 pV_m-p 等温线(273.2K)

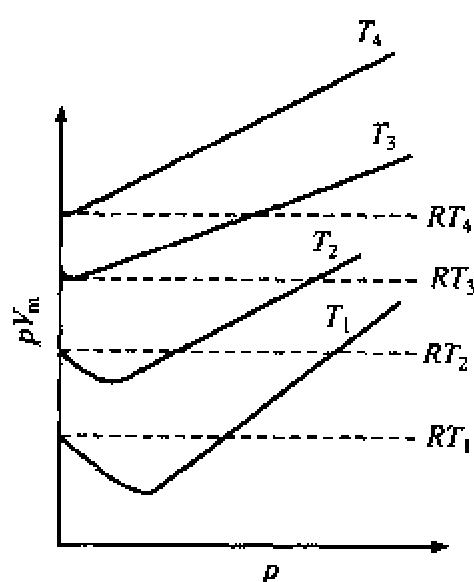


图 1-6 实际气体在不同温度时的 pV_m-p 示意图

同一种实际气体在不同温度下 pV_m 对 p 的等温线如图 1-6 所示。发现在某一温度(图中 T_3)以上,pV_m 随 p 的增大总是增大的。在这一温度以下时,pV_m 随 p 的增大先是下降后是增加。在这一温度时,在几个大气压范围内,pV_m 值接近或等于理想气体的数值,遵守波义耳定律,即有

$$\left(\frac{\partial pV_m}{\partial p}\right)_{T_B} = 0$$

这一温度称为波义耳温度(Boyle temperature),用 T_B 表示。

1.2.2 实际气体的液化及临界点

对实际气体的 pVT 行为作更完整的测定,就能进一步反映出实际气体的液化过程及另一个重要的物理性质——临界点。Andrews 在 1869 年根据实验得到 CO_2 的 p-V-T 图,又称为 CO_2 的等温线,如图1-7所示,它和理想气体的等温线迥然不同。对理想气体来说,p-V_m 图上的恒温线均应为 $pV_m = RT$ = 常数的曲线,不同温度只是对应的常数不同而已。然而,图 1-7 中 CO_2 的恒温线却可以分为 3 种情况,即 $t > 31.04$℃,$t = 31.04$℃ 及 $t < 31.04$℃ 的 3 种恒温线。对 CO_2 来说,分类的温度界限 31.04℃ 称为临界温度,以 t_c 表示。

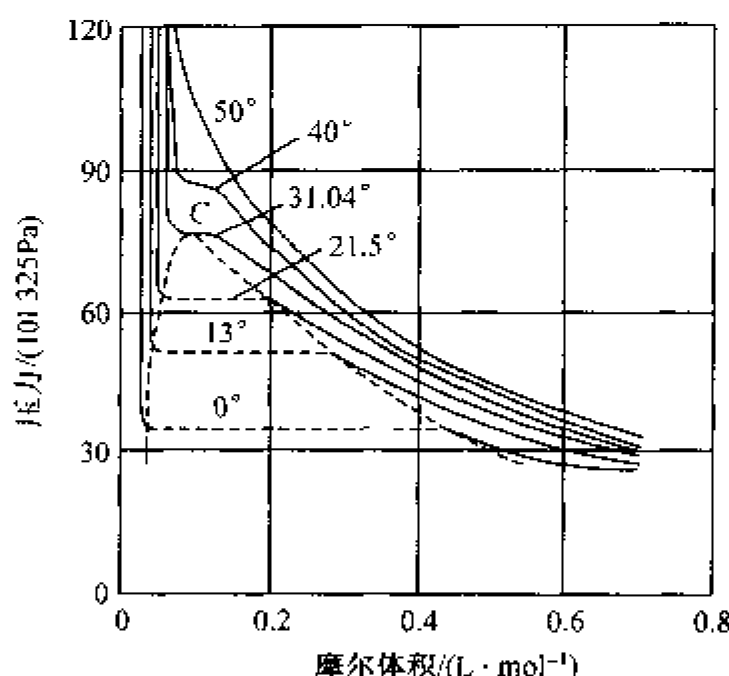


图1-7 CO_2 的 p-V_m 恒温图

$t > t_c$ 的恒温线 由图1-7可知，$t > t_c$ 的每一条恒温线都是光滑曲线。实验中发现 CO_2 在 t_c 以上的任何压力下均不出现液化现象，只是在不同条件下偏离理想行为的程度不同。

$t < t_c$ 的恒温线 温度低于31.04℃的恒温线可分为3段，在低压时 p-V_m 关系呈一光滑曲线，实验可观察到各温度下在此压力范围内 CO_2 保持着气体状态。第二段是水平段，压力升高到与温度相对应的某一数值时，曲线出现明显的折点，进而出现一水平段。开始出现折点时对应的压力就是该温度下 CO_2 的饱和蒸气压。水平段右端对应的 V_m 表示该温度下 CO_2 气体刚开始液化时的饱和蒸气摩尔体积，左端对应的 V_m 是 CO_2 刚刚全部液化时的饱和液体摩尔体积。水平段中间则为气、液共存的情况，液体的量自右向左逐渐增多。第三段显示出 p-V_m 关系折向一条极陡的曲线，反映了液体很难压缩的特性。

将各个温度下的等温线上水平线段的两端用虚线连起来，如图1-7所示。在虚线以内是气体与液体在一定温度和压力下平衡共存的状态，在虚线以外是气态或液态。在平衡共存的状态下，气体与液体之间有明显的界面。随着温度的升高，水平段的长度就缩短，到 $t = t_c$ 时，饱和液体和饱和蒸气的摩尔体积相等，如图1-7中的 C 点所示。

$t = t_c$ 的恒温线及临界点 $t = t_c$ 的恒温线即通过 C 点的恒温线。CO_2 的 t_c=31.04℃（T_c=304.19K），不同的物质有不同的 t_c 值。t_c 实际是气体能够液化所允许的最高温度，故称临界温度。正如前述，CO_2 气体在超过31.04℃是无法使之液化的。只有实际气体才能液化，理想气体是不能液化的。由图1-7所示 $t = t_c$ 恒温线可知，当 CO_2 气体压力升高到 C 点对应的数值时，CO_2 气体才能液化，所以 C 点对应的压力为临界温度下气体液化所需的最小压力，称为临界压力

p_c。CO_2 的 p_c 为 $73.0\times 101\ 325$Pa。由于 C 点对应的摩尔体积既是饱和蒸气的数值,也等于饱和液体的数值,故 C 点的 V_m 称为临界摩尔体积 $V_{m,c}$。CO_2 的 $V_{m,c}$为 $0.095\ 7$L·mol^{-1}。t_c、p_c、$V_{m,c}$ 统称临界参数,它们是各物质的特性常数。某些物质的临界参数可参见附录六。

C 点称临界点。它除表达了物质的临界参数及该点饱和蒸气与饱和液体摩尔体积相等之外,还因为通过该点恒温线的左侧是一条向上弯的曲线,右侧一段距离内则为一向下弯的曲线,而 C 点正好是水平拐点,所以恒温线在该点的一阶、二阶导数应为零,即

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-15)$$

在 $p = p_c, T = T_c$ 处

实际气体的液化在气体贮存、运输过程中得到广泛的应用。此外在工业上还应用于超临界流体的萃取。

1.2.3 实际气体的状态方程

实际气体的 p-V-T 关系比较复杂,通常均是经验、半经验、半理论的方程。这类方程已有近 200 种,各有一定的适用范围,现仅介绍几种主要的状态方程。

1.2.3.1 范德华(van der Waals)方程

1879 年,范德华考虑了实际气体与理想气体模型的区别,从分子间相互作用力和分子本质体积两方面对理想气体状态方程进行了修正,所得的实际气体状态方程称为范德华方程。适用于 1mol 气体的范德华方程可表示为

$$\left(p + \frac{a_0}{V_m^2}\right)(V_m - b_0) = RT \quad (1-16)$$

对物质的量为 n 的气体,将 $V_m = V/n$ 代入式(1-16)得到

$$\left(p + \frac{a_0 n^2}{V^2}\right)(V - nb_0) = nRT \quad (1-17)$$

式中 a_0 和 b_0 称为 van der Waals 常量,它们的单位随压力和体积的单位而不同。如果压力和体积的单位分别用 Pa 和 m^3,则 a_0 的单位是(Pa·m^6·mol^{-2}),b_0 的单位是(m^3·mol^{-1})。不同气体的 a_0 和 b_0 的数值列于附录七中。由 a_0 的数值可以看出,对于易于液化的气体来说,a_0 值都相当大;而对于难以液化的气体来说,a_0 值都相当小。a_0 值的大小反映气体分子间作用力的强弱。a_0 和 b_0 值都与温度有关,当温度相差较大时,其值会有较大的差别。

这个状态方程是对理想气体进行两方面修正而获得的。

分子本身体积所引起的修正 由于理想气体模型是将分子视为不具有体积的质点，故理想气体状态方程中的体积项应是气体分子可以自由活动的空间。设1mol实际气体的体积为 V_m，由于分子本身具有体积，则分子可以自由活动的空间相应要减少，因此，必需从 V_m 中减去一个反映气体分子本身所占有体积的修正量，用 b_0 表示。这样，1mol实际气体分子可以自由活动的空间为 $(V_m - b_0)$，理想气体状态方程则修正为

$$p(V_m - b_0) = RT$$

式中修正项 b_0 可通过实验测定，其数值约为1mol实际气体分子自身体积的四倍。

分子间作用力引起的修正 其次考虑分子间的相互作用。我们可以设想处于气体内部的某个分子受到其周围各个方向的其他分子的相同作用力，不存在某一方向上的净作用力。如果这个分子靠近容器壁，则均匀分布的分子间作用力就被打乱。这个分子的一边是器壁，没有气体分子间的作用力(气体分子与器壁间的作用力可忽略不计)，而其他方向仍有气体分子间的作用力。因此产生一个将这个分子拉向气体内部的净作用力，我们称这个作用力为内压力(internal pressure)。由于内压力的影响，气体分子对器壁所施的压力降低，因此，实际气体比理想气体在相同条件下所产生的压力要小。内压力一方面与内部气体分子数成正比，另一方面又与碰撞器壁的气体分子数成正比。由于分子数正比于密度，在恒定温度下，对一摩尔定量气体来说，密度又反比于体积，所以

$$\text{内压力} \propto \frac{1}{V_m^2} \quad \text{或} \quad \text{内压力} = \frac{a_0}{V_m^2}$$

式中 a_0 是比例常量。因此，实际气体的压力比理想气体的压力在相同条件下要相差这个内压力的数值。若实际气体的压力为 p，则气体分子间无吸引力时的真正压力应为 $\left(p + \frac{a_0}{V_m^2}\right)$。综合上述两项的修正，就可得到范德华方程。用范德华方程计算压力在100MPa以下的实际气体行为，其结果远较理想气体状态方程精确。不过，因范德华方程所考虑的两修正项过于简单，所以该方程不能在任何情况下都能精确地描述实际气体的 pVT 关系。因此，工程上计算实际气体的行为常用精度更高的状态方程。

范德华常量 a_0, b_0 可从实验上测定。但比较方便的是利用它与临界参数的关系，通过测定临界参数(实验上易测定)，从而求得 a_0, b_0。范德华方程(1-16)可表示为

$$p = \frac{RT}{(V_m - b_0)} - \frac{a_0}{V_m^2}$$

在临界点时

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 = -\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b_0)^2} + \frac{2a_0}{V_{m,c}^3} \tag{1-18}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0 = \frac{2RT_c}{(V_{m,c} - b_0)^3} - \frac{6a_0}{V_{m,c}^4} \tag{1-19}$$

联系方程(1-18)及(1-19)得

$$b_0 = \frac{1}{3}V_{m,c}$$

将 b_0 代入(1-18)得

$$a_0 = \frac{9}{8}RT_cV_{m,c}$$

将 a_0,b_0 代入临界点的范德华方程

$$\left(p_c + \frac{a_0}{V_{m,c}^2}\right)(V_{m,c} - b_0) = RT_c$$

得

$$R = \frac{8}{3}\ \frac{p_c \cdot V_{m,c}}{T_c}$$

由于 $V_{m,c}$实验上难以测定,常以 T_c,p_c 求 a_0,b_0。从 $V_{m,c} = \dfrac{3RT_c}{8p_c}$得

$$b_0 = \frac{1}{3}V_{m,c} = \frac{RT_c}{8p_c} \tag{1-20}$$

$$a_0 = \frac{9}{8}RT_cV_{m,c} = \frac{27}{64}\ \frac{(RT_c)^2}{p_c} \tag{1-21}$$

范德华方程可表示为

$$pV_m = \frac{RTV_m}{V_m - b_0} - \frac{a_0}{V_m}$$

在波义耳温度时

$$\left(\frac{\partial pV_m}{\partial p}\right)_{T_B} = \left(\frac{\partial pV_m}{\partial V_m}\right)_{T_B}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_{T_B} = 0$$

得

$$T_B = \frac{a_0}{Rb_0} = \frac{27T_c}{8} \tag{1-22}$$

从式(1-22)可看出,易液化气体,a_0 较大,T_c 较高,T_B 较大,通常在室温之上。难液化的气体,a_0 较小,T_c 较低,T_B 也较低。例如氢气 $T_B = 103K$,氦气 $T_B = 15K$。范德华方程能较好地解释实际气体的 pV_m-p 等温线。

1.2.3.2 维里(Virial)方程

卡末林-昂尼斯(Kammerlingh-Onnes,1901)建议把实际气体的 pV_m 表示为

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \cdots\right) \tag{1-23}$$

或

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots) \tag{1-24}$$

纯气体的 B、C、D、…,B'、C'、D'、…与温度及气体性质有关(对于气体混合物,还与浓度有关)。这种形式的方程称为维里方程。B 及 B' 称为第二维里系数,C 及 C' 称为第三维里系数等。维里(Virial)从拉丁字 *vis* 演变而来,它的原意是“力”,这是指系数 B、C、D 等的大小与分子间力有关。

1.2.3.3 马丁-侯(Martin-侯虞钧)方程

这是处理实际气体的比较准确的状态方程。它的基本形式为

$$p = \frac{F_1(T)}{(V-b)} + \frac{F_2(T)}{(V-b)^2} + \frac{F_3(T)}{(V-b)^3} + \frac{F_4(T)}{(V-b)^4} + \frac{F_5(T)}{(V-b)^5} = \sum_{i=1}^{5} \frac{F_i(T)}{(V-b)^i} \tag{1-25}$$

式中

$$F_i(T) = A_i + B_i(T) + C_i \exp(-KT/T_c) \tag{1-26}$$

A_i、B_i、C_i、b、K 均为常数,称为马丁-侯常数。

1.2.3.4 普遍化的状态方程

对于理想气体,在任何压力下 $pV/nRT = 1$。对于实际气体,在 $p \to 0$ 时 $pV/nRT = 1$。所以在各种温度、压力下,实际气体偏离理想气体的程度可以用 pV/nRT 偏离 1 的多少来衡量。令

$$Z \equiv pV/nRT \quad 或 \quad Z \equiv pV_m/RT \tag{1-27}$$

即

$$pV = ZnRT \quad 或 \quad pV_m = ZRT \tag{1-28}$$

式(1-28)称为实际气体普遍化的状态方程。式中 Z 称为压缩因子。

对于理想气体,在各温度、压力下 $Z = 1$。

对于实际气体:

(1) $p \to 0$ 时,$Z = 1$;一般压力下 $Z \neq 1$。

(2) $Z < 1$ 表示实际的 pV 比理想气体状态预计的 $pV(=nRT)$ 要小,即在该

T、p 下,实际气体比理想气体更易压缩。可以推想,这是由于实际气体中分子间存在吸引力。

(3) $Z>1$ 表示在该 T,p 下实际气体比理想气体难于压缩,这是由于实际气体中分子本身占有体积。

采用 $pV_m=ZRT$ 表示实际气体的 p-V-T 关系的优点在于保持 $pV_m=RT$ 的简单形式,只要能确定某 p、T 下的 Z,即可代入 $pV_m=ZRT$ 中算出该 p、T 下的 V_m。

1.2.4　对应状态原理及压缩因子图

对应状态原理　由上可知,临界参数的不同反映了不同物质性质的差异。但是,任何物质在临界点时都是气、液不分,所以临界点又反映了各物质的一种共同特性。以临界点为参考点,用临界温度、临界压力和临界摩尔体积去度量温度、压力和体积的数值,可得到式(1-29)所示的一组对比状态参数,各自分别称为对比温度(T_r)、对比压力(p_r)和对比摩尔体积($V_{m,r}$)。这组数据说明气体离开各自临界状态的倍数,即

$$p_r\equiv p/p_c \qquad T_r\equiv T/T_c \qquad V_{m,r}\equiv V/V_{m,c} \tag{1-29}$$

整理大量实验数据中的对比状态参数可以发现,若实际气体的 p_r、T_r 相等,则对比摩尔体积 $V_{m,r}$ 基本相同。换言之,若不同的气体有两个对比参数彼此相等,则第三个对比状态参数基本上具有相同的数值。这一经验规律称为对应状态原理。当两种实际气体对比状态参数彼此相同时,称此两种气体处于对应状态之下。

压缩因子图　根据式(1-29),某种气体的 p、V、T 与临界参数及对比参数之间有

$$p=p_r\cdot p_c \qquad T=T_r\cdot T_c \qquad V_m=V_{m,r}\cdot V_c$$

将此关系代入 $pV_m=ZRT$ 中,得

$$(p_rp_c)(V_{m,r}V_c)=ZR(T_rT_c)$$

移项整理后得

$$Z=\frac{p_cV_{m,c}}{RT_c}\,\frac{p_rV_{m,r}}{T_r}$$

式中 $\frac{p_cV_{m,c}}{RT_c}$ 用 Z_c 代替,称临界压缩子。对范德华气体,根据式(1-20),均有相同的 Z_c 值,为 $\frac{3}{8}$。计算结果,大部分实际气体的 Z_c 大体上相同,在 0.27～0.29 之间,可近似作为常数,并有

$$Z=Z_c\frac{p_rV_{m,r}}{T_r} \tag{1-30}$$

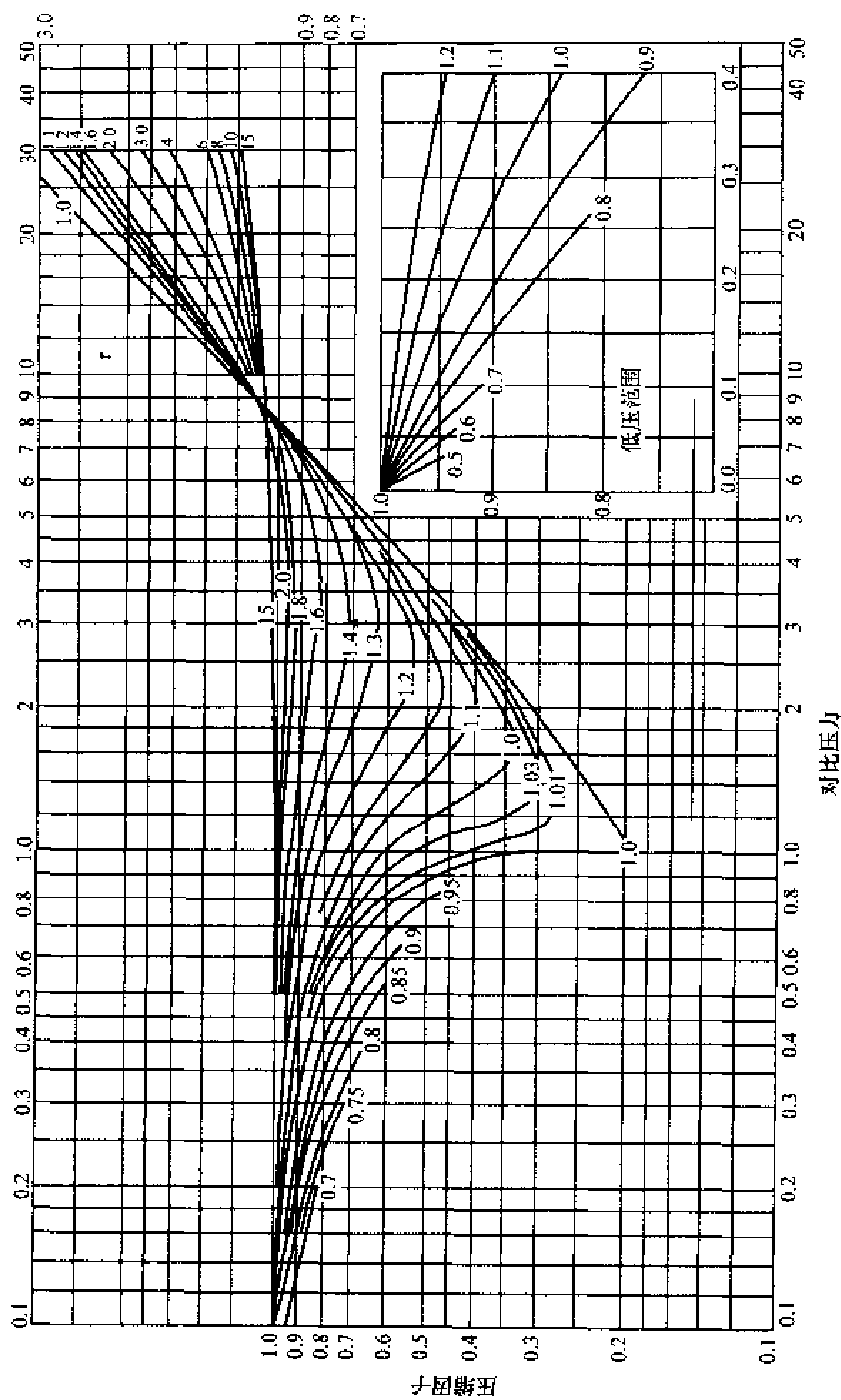


图1-8　压缩因子图

根据对应状态原理,不同气体在相同的对比状态下近似地有相同的 Z 值。因此,将 Z 对 p_r 作图可以得到不同 T_r 的许多曲线。图 1－8(见 15 页)是对 10 种气体(N_2、CO_2、H_2、CH_4、C_2H_6、C_2H_4、C_3H_8、n-C_4H_{10}、i-C_6H_{10}、n-C_5H_{10})在不同温度下进行实验测定,取其平均值描绘成的,称为压缩因子图,又称 Hougen Watson 图,能在相当大的压力范围内使用,在化工计算中颇有实用价值。图 1－8 是用 p_r、T_r 两个参数表达的双参数普遍化压缩因子图。若要求某种气体在指定温度、压力下的 Z 值,首先从手册查出该气体的临界温度、临界压力,将温度、压力转换成 T_r 与 p_r 值,然后由图直接查出 Z 值。

习　题

1－1　两种理想气体 A 和 B,气体 A 的密度是气体 B 的密度的两倍,气体 A 的摩尔质量是气体 B 的摩尔质量的一半。两种气体处于相同温度。计算气体 A 与气体 B 的压力比。

〔答案:$p_A/p_B=4$〕

1－2　在 11L 容器内含有 20g Ne 和未知质量的 H_2。0℃时混合气体的密度为 0.002 $g\cdot cm^{-3}$。计算混合气体的平均摩尔质量和压力,以及 H_2 的质量。

〔答案:$\langle M\rangle=11g\cdot mol^{-1}$; $p=4.07\times10^5Pa$; $m_{H_2}=2g$〕

1－3　在含有 10g 氢气的气球内需要加入多少 mol 氩气,才能使气球停留在空气中(即气球的重量等于相同体积的空气的重量)? 假定混合气体是理想气体,气球本身的重量可忽略不计。已知空气的平均摩尔质量为 $29g\cdot mol^{-1}$。

〔答案:12.2mol〕

1－4　当 2g 气体 A 被通入 25℃的真空刚性容器内时产生 10^5Pa 压力。再通入 3g 气体 B,则压力升至 1.5×10^5Pa。假定气体为理想气体,计算两种气体的摩尔质量比 M_A/M_B。

$\left[答案:M_A/M_B=\frac{1}{3}\right]$

1－5　当 n 的 N_2 气被通入 T 的 2L 容器内时产生 0.5×10^5Pa 压力。再通入 0.01 mol O_2 气后,需要使气体的温度冷却至 10℃,才能维持气体压力不变。计算 n 和 T。

〔答案:$n=0.033\,2mol$; $T=367K$〕

1－6　两个相连的容器内都含有 N_2 气。当它们同时被浸入沸水中时,气体的压力为 0.5×10^5Pa。如果一个容器被浸在冰和水的混合物中,而另一个仍浸在沸水中,则气体的压力为多少?

〔答案:0.423×10^5Pa〕

1－7　25℃时,纯氮气在高度为 0 处的压力等于 1×10^5Pa,在高度为 1000m 处的压力等于 9×10^4Pa。含 80%氮气的空气中氮的分压在高度为 0 处等于 8×10^4Pa。计算(1)空气中氮在高度为 1000m 处的分压;(2)空气中氧在高度为 1000m 处的分压,两种情况的温度皆为 25℃。

〔答案:$p_{N_2}=7.2\times10^4Pa$, $p_{O_2}=1.77\times10^4Pa$〕

1－8　某气体的状态方程式为 $p(V_m-b)=RT$,推导出该气体的 dp/dz 的表示式,式中 p 是气压,z 是高度。

〔答案:$dp/dz=-Mgp/(RT+bp)$〕

1-9 氧气钢瓶最高能耐压为 150×10^5Pa。在 20L 的该氧气钢瓶中含 1.6kg 氧气,试问氧气的温度最高可达多少才不致使钢瓶破裂?

〔答案:712K〕

1-10 两个相连的容器,一个体积为 $1dm^3$,内装氮气,压力为 $1.6\times10^5 N\cdot m^{-2}$;另一个体积为 $4dm^3$,内装氧气,压力为 $0.6\times10^5 N\cdot m^{-2}$。当打开连通旋塞后,两种气体充分均匀地混合。试计算(1)混合气体的总压;(2)每种气体的分压和摩尔分数。

〔答案:(1)$p=0.8\times10^5 N\cdot m^{-2}$;(2)$p_{N_2}=0.32\times10^5 N\cdot m^{-2}$,$p_{O_2}=0.48\times10^5 N\cdot m^{-2}$,$x(N_2)=0.4$,$x(O_2)=0.6$〕

1-11 试证明服从 Dieterici 方程式的气体的临界压缩因子 Z_c 与气体的种类无关,其值等于 $2/e^2$。

1-12 假定已知在空气中 N_2 和 O_2 的体积百分数分别为 79% 和 21%。试求当相对湿度为60% 时,在 298.15K,101 325Pa 下,潮湿空气的密度。298.15K 时水的饱和蒸气压为 3 167.68Pa(所谓相对湿度,即在该温度时水蒸气的分压与饱和蒸气压之比)。

〔答案:$1.171g\cdot dm^{-3}$〕

1-13 (1)根据 CO_2 的临界常数,计算 a_0 和 b_0 值;(2)在 313.15K 下,在体积为 $0.005m^3$ 的容器中含有 CO_2 0.1kg,用 van der Waals 公式计算气体的压力;(3)若用理想气体公式计算气体的压力,应为若干?

〔答案:$a_0=0.366Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}$;$b_0=4.29\times10^{-5}m^3\cdot mol^{-1}$;$11.3\times10^5$Pa;$11.8\times10^5$Pa〕

1-14 定义恒压热膨胀系数 $\alpha\equiv\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,(1)列式表示理想气体的 α;(2)列式表示 van der Waals 气体的 α。

1-15 NO 和 CCl_4 两种气体的临界温度分别为 177K 和 550K,临界压力分别为 64×10^5Pa 和 45×10^5Pa。试问:

(1) 哪一种气体的 a_0 值较小?

(2) 哪一种气体的 b_0 值较小?

(3) 哪一种气体的临界体积较大?

(4) 在 300K 和 10×10^5Pa 下,哪一种气体更接近于理想气体。

1-16 用 van der Waals 公式和压缩因子图,求在 348.15K 和 15.90×10^5Pa 下 0.3kg 氨的体积,并比较用哪种方法计算出来的体积较符合实际数值。已知在该情况下氨体积的实验值为 28.5L。$T_c=405.6K$,$p_c=111.5\times10^5$Pa,$a_0=0.423Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}$,$b_0=0.037\ 1\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$。

〔答案:29.57L,29.14L〕

参考文献

陈学民.1985.著名美国化学家 G.N.路易斯.化学通报,8:56

陈雪英.1987.诺贝尔奖与诺贝尔奖获得者.化学教育,5:59

陈懿,楼南泉.1989.智慧,勤奋,谦虚,热诚——访 1986 年诺贝尔化学奖获得者李远哲教授.大学化学,5:23

程道乾.1989.1988 年诺贝尔化学奖的启示.大学化学,4:7

戴安邦.1989.全面的化学教育和实验室教学.大学化学,1:1
邓景发,范康年.1993.物理化学.北京:高等教育出版社
傅献彩,沈文霞,姚天扬.1990.物理化学.第四版.北京:高等教育出版社
傅献彩.1986.对物理化学改革的看法.教材通讯,4:4
傅献彩.1986.三十年来我国物理化学课程的变迁及对今后改革的几点看法.物理化学教学文集,北京:高等教育出版社,p.20
傅玉普.1987.从物理化学教材的编写浅谈教材内容的严谨性.教材通讯,5:13
甘道初.1986.当代化学的前沿之一瞬间态.百科知识,3:204
顾锡人.1989.Irving Langmuir ——当代杰出的表面化学大师.大学化学,6:52
顾翼东.1991.物理化学教课的一些回忆.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社,p.15
郭础.1989.揭示光合作用原初过程奥秘的物质基础——1988年化学奖简介.化学通报,12:47
国家计量局.1985.中华人民共和国法定计算单位使用方法.化学教育,6:48
国家技术监督局单位制办公室.1989.量和单位国家标准宣贯资料.北京:科学技术文献出版社
韩德刚,高执棣,高盘良.2001.物理化学.北京:高等教育出版社
胡英,吕瑞东,刘国杰,叶汝强.1999.物理化学.第四版.北京:高等教育出版社
李慎安,陈维新.1986.法定计量单位实用指南.北京:中国计量出版社
李慎安.1985.物理化学与分子物理学的一贯单位制.SI知识与资料,(总21期)5:1
李志伟.1988.物理化学中的非线性回归问题.大学化学,3:32
梁毅,陈杰.1996.非理想气体和实际气体.大学化学,11(2):58
刘天和.1987.关于国家标准GB 310218－86物理化学和分子物理量学的量和单位.SI知识与资料,(总31期)3:31
刘天和.1985.国际单位制在物理化学中应用的一些问题.SI知识与资料,(总17期)1:19
刘天和.1983.化学中的量和单位讲座.化学通报,9:56;10:54;11:45
陆大洪.1984.零压极限下真实气体行为的讨论.化学通报,7:52
门甫.1982.范德瓦斯方程中的 b 和斥压强.大学物理,10:14
潘毓刚.1981.几位著名化学家谈教学与科研的关系.化学教育,2:1
庞天海.1965.实际气体状态方程式.化学通报,12:52
屈德宁.1997.标准压力不再用101 325Pa.大学化学,12(3):8
沈慧君.1985.范德瓦斯方程的前前后后.大学物理,1:30
沈慧君.1986.麦克斯韦是怎样推导速度分布的?物理,5:323
唐敖庆.1986.现代化学的发展趋势.物理化学教学文集,北京:高等教育出版社,p.1
唐敖庆.1991.物理化学教学中的几个问题.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社,p.1
万洪文,詹正坤.2002.物理化学.北京:高等教育出版社
王德胜.1988.化学哲学研究概况.化学通报,5:62
王夔.1988.化学教学中知识与能力的综合评价.大学化学,4:14
翁长武.1992.压缩因子图和分子位能曲线的对应关系.化学通报,4:53
吴敢.1989.麦克斯韦速度分布定律几种证明方法的比较.大学物理,12:9
吴征铠.1986.物理化学教学中的点滴体会.物理化学教学文集,北京:高等教育出版社,p.13
徐国林,蒋栋成.1983.苏联物理化学教材及其发展.教材通讯,1:41
徐抗成,邱之元.1985.化学的三个前沿领域——化学反应性能,化学催化作用和生命过程的化学(Ⅰ)(Ⅱ).化学通报,6:69,7:65

许海涵.1987.浅释GB的逸度与活度的意义.化学通报,4:51
杨时祥.1981.关于“逸度”“活度”问题的几点浅见.化学通报,9:53
姚允斌,朱志昂.1991.物理化学教程(上、下).修订本.长沙:湖南教育出版社
印永嘉.1988.介绍一本较好的物理化学参考书.大学化学,3:64
张国鼎.1993.法定计量单位及其在化学中的应用.西安:西北大学出版社
张江树,张文殊.1991.关于学习和讲授物理化学的几个问题.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社,p.22
郑克祥,赵洁.1987.Gibbs对化学势的贡献.大学化学,6:55
中华人民共和国法定计量单位.1984.化学教育,4:45
中华人民共和国国家标准——量和单位 GB 3100-3102-86
周秋蓉.1988.化学研究中的归纳方法.化学通报,2:46
Atkins P W. 1998. Physical Chemistry. 6th ed. Oxford: Oxford University Press
Levine Ira N. 2001. Physical Chemistry. 5th ed. New York: McGRAW-HILL BOOK COMPANY
Levine Ira N. 1987. 物理化学.褚德萤,李芝芬,张玉芬译.韩德刚校.北京:北京大学出版社
P. W. Atkings 著,赵慕愚译. 1988. 物理化学课程的新趋势.大学化学,3:61

第 2 章　热力学第一定律

2.1 引　　言

热力学是研究宏观世界中力现象与热现象之间关系的科学。经典热力学是研究处于热力学平衡态的宏观物体。不可逆过程热力学是研究处于非平衡态的宏观物体。我们将主要讨论经典热力学,有时简称热力学。热力学的内容是从大量实验和自然现象的观察总结出的,并经过长期实验验证是正确的规律。其主要内容有:热力学第零定律;热力学第一定律;热力学第二定律;热力学第三定律。热力学研究的目的是用热力学定律判别过程的方向和限度,以及过程中能量的转换及利用。热力学的研究方法是宏观方法,其特点是通过测量宏观性质的变化来了解宏观物体状态的变化,只要知道变化的始末态,无需知道变化的细节和时间,也不涉及物质的内部结构。热力学的威力在于,无论实际过程多么复杂,只要始末态相同,可设计一个简单过程来计算宏观性质的变化。而且可以通过宏观性质之间的热力学关系式,用易测量的物理量来表示不易测量的物理量。热力学的局限性在于不能作微观说明;没有时间概念;经典热力学给出的否定结论是确定的,而给出的肯定结果并非都是确定的,即给出的是必要条件而不是充分条件,只给出可能性,如何变为现实性,尚需化学动力学等其他方面的知识。

热力学第零定律是测量温度的依据。当两个物体 A 和 B 分别与第三个物体 C 处于热平衡时,则 A 和 B 之间也必定彼此处于热平衡。这是一个客观存在的经验事实,称为热平衡定律。由于它的重要性,并因它是在热力学第一和第二定律之后确立的,但在逻辑上却应放在这两个定律之前,故 R.H.Fowler 称之为热力学第零定律(zeroth law of thermodynamics)。

热力学第一定律是力学的机械守恒原理的发展。早在 1693 年 Leibnitz 就已证明,在一个孤立机械体系中动能和位能之和是固定不变的,这就是力学的能量守恒原理。将这个原理扩充成为一个精确而普遍的定律——热力学第一定律,其间经历了约一个半世纪的时间,其关键在于人们如何将热能和机械能互助转换的设想变成社会生产实践。Joule 进行了大量实验来测定热和功的转换当量[称为热功当量(mechanical equivalent of heat)],1849 年他给出热功当量为 $4.154\text{J}\cdot\text{cal}^{-1}$。Joule 的工作为能量守恒原理建立了可靠的实验基础,彻底粉碎了当时占统治地位的“热质说”。直到 1850 年科学界才公认能量守恒及转换定律,认为在自然界中一切物质都具有不同形式的能量,能量可以从一种形式转换成另一种形式,但在转换

中能量既不消灭,也不产生,总量不变。热力学第一定律是能量守恒及其转换的定量描述;它是人类长期生产实践和大量实验事实的总结,不能从任何其他原理推导出来。热力学第一定律对能量在形式上的转换并未作任何限制,只要求能量在转换前后的总量不变。

2.2 热力学术语和某些基本概念

2.2.1 体系和环境

在热力学中为了明确讨论的对象,我们将所研究的一部分物质称为**体系**,而将体系以外的,与它密切相关的其余部分物质和空间称为**环境**。在体系与环境之间总有一个实际存在的或想像中的界面(boundary)存在。例如,一钢瓶气体,若将气体作为体系,则界面就是钢瓶的内壁,而环境就是包括钢瓶壁在内的其他物质和空间。这样的内壁界面是具体存在的。但若将一团正在大气中上升的云彩作为体系,则界面就要加以想像了。应该指出,体系与环境的区分(即界面的选取)完全是人为的,取决于研究问题的方便,但一经选定后,在讨论问题的过程中就不能任意更改了。体系与环境是共存的,缺一不可,当我们考虑体系的问题时,切莫忘了环境的存在。

人们根据体系与环境之间通过界面交换物质和能量的情况的不同,将体系分为三种:

(1) **孤立体系**(isolated system) 体系与环境之间既没有物质交换,也没有能量交换,体系与环境彼此不影响。

(2) **封闭体系**(closed system) 体系与环境之间可以通过界面交换能量,而没有物质的交换。但是,这并不意味着体系内部不能因发生化学反应而改变其组分。

(3) **敞开体系**(open system) 体系与环境之间可以通过界面交换能量和物质。

应当指出,上述体系的分类完全是由界面的性质不同造成的,而不是体系本身有什么本质上的不同。同一体系用不同性质的界面与环境分开,就可以得到不同名称的体系。根据界面性质的不同,可以有下列不同名称的壁(wall):

(1) **刚性壁**(rigid wall) 界面的形状和位置是固定不变的。例如,钢瓶的金属壳体。

(2) **可移动壁**(movable wall) 界面的位置是可以移动的或形状是可以改变的。例如,气缸中可移动的活塞或气液之间的分界面。

(3) **透热壁**(thermally conducting wall) 界面可以允许热量以任何方式通过。例如,玻璃板、金属板等(关于热量的定义见2.2.5)。

(4) **绝热壁**(adiabatic wall) 界面不允许热量以任何方式通过。完全绝热的

界面在客观实际中是很难实现的,只能说接近于绝热,或对于所考虑的问题所引起的影响可忽略不计。

(5) **半透壁**(semipermeable wall)　界面只允许某种或几种物质透过,而不允许其他物质透过。例如,生物细胞膜。

一个体系若用刚性、绝热和不渗透任何物质的壁与环境隔开,并且与环境没有任何相互作用,则这个体系就是孤立体系。这里所谓没有任何相互作用,包括没有任何力场的影响,目前还没有一种材料可以隔离重力场的作用。因此,只能认为所讨论的问题与重力场无关,在以后的热力学讨论中我们均不考虑重力场的影响。

在热力学中,孤立体系完全是一个理想化的体系,客观上并不存在,而且对一个孤立体系我们根本无法加以考察,更谈不上进行实验测定工作了。但是,孤立体系的概念在热力学中是一个不可缺少的非常重要的概念,这将在以后讨论中遇到。在热力学中,有时将体系与环境加和在一起,组成一个新体系,称为总体(universe,亦称"宇宙")。总体可以作为孤立体系来对待,这也是人为的,是研究问题的需要。

2.2.2　体系的性质和状态

在经典力学中,一个体系在每一时刻的状态由它所含的各个质点的空间位置和速度来确定。若体系包含 N 个质点,则就需要 $6N$ 个变量才能确定体系的状态。因此,若将力学中关于体系状态的定义照搬到热力学所考虑的体系中,那将很不方便。例如,在标准状况下,每立方厘米气体含 2.7×10^{19}个气体分子,每个分子有三个位置坐标和三个动量分量,要确定 $1cm^3$ 气体分子的状态就需要 1.6×10^{20} 个变量。在热力学中,不考虑体系内部的微观结构,而是将体系中所含大量质点作为一个整体来考虑,以研究其表现出来的各种宏观性质(macroscopic property),体系的各种宏观性质,如体积、压力、温度、密度、黏度、表面张力、比热容等都是可以从实验直接测定的。通常用这些宏观性质来描述体系的状态及其变化。这些宏观性质称为热力学变量(thermodynamic variables),它们可以分为两大类:

(1) **广度性质**(extensive property)　此种性质的数值与体系中物质的数量成正比。例如,质量、体积、能量等。在一定条件下广度性质具有加和性,即整个体系的某一广度性质是体系中各部分的该性质之和。例如,若将体系分为两部分,则体系的体积是这两部分体积之和。

(2) **强度性质**(intensive property)　此种性质的数值与体系中物质的数量无关。例如密度、温度、压力、表面张力、黏度等。这种性质不具有加和性,例如从25℃水中取出一滴水,此滴水的温度也是25℃。

体系的某一广度性质除以体系的总物质的量或总质量,就变成体系的强度性质。例如,体积和热容量是广度性质,但摩尔体积和比热容是强度性质。

如果体系内各部分的每一种强度性质都有相同的数值,则此体系是均匀的。

若体系是不均匀的，则它就含有许多个(至少有两个)均匀部分。体系中每一个这样的均匀部分称为相(phase)。含一个相的体系称为均相体系(homogeneous system)，含两个相以上的体系称为非均相体系(heterogeneous system 亦称多相体系)。例如，NaCl 未饱和水溶液是一个均相体系，而 NaCl 饱和水溶液和其中过剩的 NaCl 晶体所组成的体系就是一个非均相体系，其中一相是 NaCl 饱和水溶液，另一相是 NaCl 晶体。

应当指出，经典热力学是研究处于平衡状态的体系。什么是平衡状态？在力学中，平衡状态是一个单纯的静止问题。在热力学中，平衡状态(equilibrium state)不但要求体系没有宏观位移，而且要求孤立体系中各部分的所有宏观性质都不随时间而变。非孤立体系的平衡状态必须同时满足下列两个条件：(i)体系中各部分的所有宏观性质都不随时间而变；(ii)当体系与环境完全隔离开后，体系中各部分的所有宏观性质都不起变化。有这样一种体系，其中各部分的一个或几个强度性质表现出连续均匀的变化，但都不随时间而变，这样的状态称为稳态(steady state)，它虽能满足上述第一个条件，但不符合第二个条件，因为当体系与环境完全隔离开后，体系各部分的性质将起变化，而趋于均匀一致，变成平衡状态。上述体系称为连续体系(continuous system)或稳态体系(steady system)。例如，一根金属棒的一端与 50℃ 的大热源接触，另一端与 0℃ 的大热源接触。将这根金属棒选作体系，它的温度从一端到另一端是连续均匀变化的(从 50℃ 变化到 0℃)。在稳态下，这根金属棒的各部分的温度虽都不随时间而变，但若将这根金属棒从两大热源取走，完全与环境隔离开后，其各部分的温度立即起变化而趋于均匀一致。稳态体系与均相平衡体系的不同在于，前者各部分的性质是不同的，而后者却是相同的。稳态体系与非均相平衡体系的不同在于，前者各部分性质的变化是连续均匀的，而后者却是飞跃式突变的，即不连续的，处于平衡状态的体系称为热力学平衡体系(以后简称平衡体系)。热力学平衡必须同时包括下列三种平衡：

(1) **力学平衡**(mechanic equilibrium) 在不考虑重力场的影响下，体系内各部分之间，以及与环境之间没有不平衡力存在。在以非刚性壁为界面的情况下，界面不发生相对移动。如果体系与环境被一个刚性壁隔开，即使双方压力不等，体系仍处于力学平衡。

(2) **热平衡**(thermal equilibrium) 体系内各部分之间以及与环境之间的温度相等。如果界面是绝热壁，则可以不考虑体系的温度是否与环境的温度相同。

(3) **物质平衡**(material equilibrium) 体系内既没有物质从一部分到另一部分的净迁移，又没有净化学反应发生，亦即体系内各部分的物质组成均匀一致，且不随时间而变。物质平衡包括相平衡和化学平衡。

在经典热力学中，所谓体系的性质就是体系处于平衡状态下的宏观性质，其数值具有统计平均意义。假设有两个体系 A 和 B，体系 A 中所测得的每一个宏观性

质的数值都等于体系 B 中的相应性质的测定值,我们说这两个体系处于相同的平衡状态。因此,一个体系的平衡状态(以后简称状态)为其宏观性质的一定数值所确定。反之,若一个体系处于一定的状态,则该体系的每一个宏观性质都有一个确定的数值。因此,这些宏观性质也称为状态函数(state function),因为宏观性质的数值是体系状态的单值函数。热力学性质、热力学变量和状态函数都是同义词。

状态函数的一个重要特征就是其数值只决定于体系当时的状态,而与体系是如何形成的和将来是怎样变化的无关。例如,我们测得 101 325Pa、25℃下,10g 纯水的诸性质的数值都与这纯水是如何形成的无关,不管此纯水是由水蒸气冷凝而形成的,还是由冰融化而形成的。正是由于状态函数的这一特征,体系由一个状态变到另一个状态的同一性质的改变值只与这两个状态有关,而与体系在这两个状态之间变化所经历的具体细节无关。例如,一定量的气体的压力为 101 325Pa,温度为 25℃,若变化到压力仍为 101 325Pa,温度为 100℃,则这个气体的温度改变值为 75℃。至于该气体的温度是如何从 25℃ 变为 100℃ 的,可以不必考虑;或许是在 101 325Pa 下先被冷却到 0℃,然后再从 0℃ 加热升温至 100℃;或许是在 101 325Pa下直接从 25℃加热升温至 150℃,再从 150℃冷却到 100℃,这两种情况下的温度改变值都是 75℃。

体系的性质有许多个,只要其中一个发生了变化,体系的状态也就随之而变。反之,在特定条件下,可以人为地使体系的某一个(或几个)性质维持不变;而使体系的状态发生变化,此时体系的其他未固定的性质就要随之而变。那么,是否只有当体系的所有性质都确定后,体系的状态才能确定呢?并非如此。实际上体系的诸性质之间并不是独立无关的,而是有一定的依赖关系。所有性质中只有几个是独立的,只要这几个独立性质确定后,其余性质也就随之而定,体系的状态也就确定了。应该指出,体系的任何一个性质都可以作为独立性质,通常选取实验上容易测定的或比较方便的性质作为独立性质。至于至少需要几个独立性质才能确定一个体系的状态,这只能由实验来决定,热力学是不能断定的。

2.2.3 状态方程式

确定体系状态的热力学变量之间的定量关系式称为状态方程式。从热力学定律推导不出体系的状态方程式,只能用实验来确定;也就是说,只能从实验上来确定至少需要几个独立变量才能确定体系的状态,同时确定其他热力学变量与独立变量之间的关系。我们已从实验得到理想气体的状态方程式为 $pV = nRT$,式中 p 是压力,T 是热力学温度,V 是体积,n 是物质的量(单位为 mol),R 是气体常量。实验表明,一个纯物质均相体系的体积在一定 T 和 p 下正比于 n。因此,任一纯物质均相体系的状态方程式通常可写成:

$$V = nK(T, p) \tag{2-1}$$

式中函数 K 决定于物质的性质。因为 V 与 n 的函数关系对任何纯物质都是相同的，而且对于一个封闭体系来说，n 是固定不变的，所以习惯上消去 n，将状态方程式写成仅是强度性质作为独立变数的方程式。为此，我们定义纯物质均相体系的摩尔体积 V_m 为

$$V_m \equiv V/n \tag{2-2}$$

这样 V_m 是 T 和 p 的函数，状态方程式可写成

$$V_m = K(T,p) \tag{2-3}$$

例如，对于理想气体，$V_m = RT/p$。因此，纯物质均相封闭体系以 T、p、V_m 三个变数表示的状态方程式也可写成

$$p = G(V_m, T) \tag{2-4}$$

式中函数 G 也决定于物质的性质(即，不同物质有不同的 G)。

由于存在上述的状态方程式，三个变数中只有两个是独立的，确定了其中任意两个变数，第三个也就随之而定。我们可用三维立体图表示状态方程式，x、y、z 三个互相垂直的轴分别代表 T、p、V_m。三维空间中任一点代表体系的一个状态。为方便起见，通常保持一个变数不变，其他两个变数的关系可用平面图来表示。例如，固定 T 不变，可以得到 p 与 V_m 的关系图，所得曲线称为等温线(isotherms)；固定 p 不变，可以得到 V_m 与 T 的关系图，所得曲线称为等压线(isobars)，固定 V_m 不变，可以得到 p 与 T 的关系图，所得曲线称为等容线(isochores)。

以后我们会发现体系的许多热力学性质可用 p、V_m、T 的彼此偏微商表示。因为这些偏微商在实验上很容易测量，所以很有用。p、V_m、T 之间有六个偏微商，即

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V_m}\right)_p \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V_m}$$

根据偏微商的性质，可将它们写成三个倒易关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V_m} = \frac{1}{(\partial p/\partial T)_{V_m}}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V_m}\right)_p = \frac{1}{(\partial V_m/\partial T)_p}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \frac{1}{(\partial V_m/\partial p)_T} \tag{2-5}$$

并且有循环关系式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V_m} = -1 \tag{2-6}$$

以及

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = -\frac{(\partial V_m/\partial T)_p}{(\partial V_m/\partial p)_T} \tag{2-7}$$

由此可知,只有两个偏微商是独立的。通常选取$(\partial V_m/\partial T)_p$和$(\partial V_m/\partial p)_T$为独立的,因为这两项容易被测量,其余四个无需测量,可以间接算得。

我们定义物质的恒压热膨胀系数(isobaric thermal expansivity)α 和恒温压缩系数(isothermal compressibility)κ 为

$$\alpha(T,p) \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \tag{2-8}$$

$$\kappa(T,p) \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T \tag{2-9}$$

通常 α 是正值。但是液态水在 0～4℃之间在101 325Pa下体积随温度升高而减小,α 为负值。从热力学定律可以证明 κ 总是正值。式(2-7)可以写成

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{\alpha}{\kappa} \tag{2-10}$$

对于理想气体来说,$V_m = RT/p$,因此

$$\alpha = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V_m}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}\right)\right]_p = \frac{1}{V_m}\left(\frac{R}{p}\right) = \frac{1}{T} \tag{2-11}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_m}\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{RT}{p}\right)\right]_T = \frac{1}{V_m}\left(\frac{RT}{p^2}\right) = \frac{1}{p} \tag{2-12}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V_m}\right)\right]_{V_m} = \frac{R}{V_m} = \frac{p}{T} = \frac{\alpha}{\kappa} \tag{2-13}$$

得到与式(2-10)相同的结果。

固体的 α 值在 10^{-5}～$10^{-4}\mathrm{K}^{-1}$之间,液体的 α 值在 $10^{-3.5}$～$10^{-3}\mathrm{K}^{-1}$之间($\alpha = 10^{-3}\mathrm{K}^{-1}$意味着温度升高 10℃,体积增大 1%)。气体的 α 值可用理想气体的 α 值来估计理想气体的 $\alpha = \frac{1}{T}$,温度在 100～1 000K 之间时,α 值在 10^{-2}～10^{-3} K^{-1}之间。

固体的 κ 值在 10^{-5}～10^{-6} $(101\ 325\mathrm{Pa})^{-1}$之间,液体的 κ 值在 $10^{-4}(101\ 325\mathrm{Pa})^{-1}$左右,理想气体在压力为 1 和 10(101 325Pa)时,其 κ 值分别为 1 和 0.1$(101\ 325\mathrm{Pa})^{-1}$。由此可知,固体和液体是很难压缩的。

应该强调指出,上述状态方程式是对纯物质均相封闭体系而言的。对均相多组分封闭体系、状态方程式中除 p、V_m、T 变量外,还要加上表示体系组成的变量。

2.2.4 过程和途径

体系处于平衡状态是有条件的，这个条件就是外界条件（即环境）不变和体系的性质不随时间而变。如果外界条件或体系的性质发生了变化，则体系的状态就会随之而变。体系状态的变化称为过程。完成指定始态和末态的过程的具体步骤称为途径。根据发生过程时体系所处情况的不同，可将过程分别命名为：

(1) **恒温（或称等温）过程**(isothermal process) 在整个过程中，体系的温度始终保持不变或始末态相同而中间有波动。

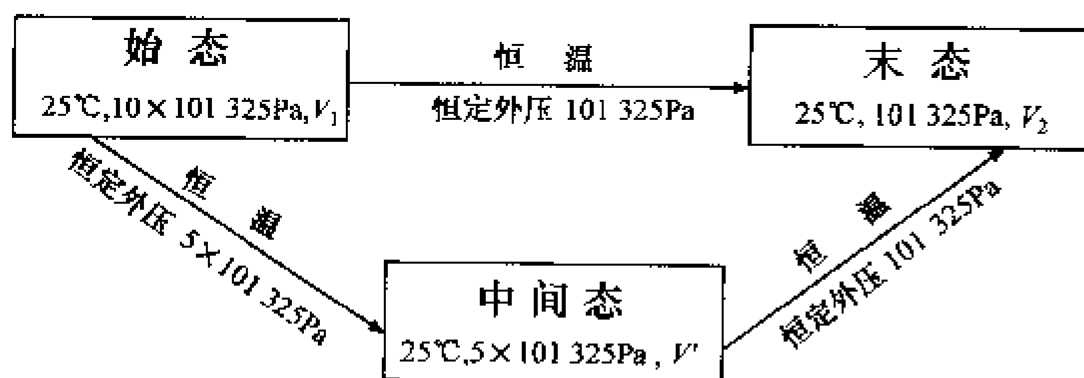
(2) **恒压（或称等压）过程**(isobaric process) 在整个过程中，体系的压力始终保持不变或始末态相同而中间有波动。

(3) **恒容（或称等容）过程**(isochoric process) 在整个过程中，体系的体积保持不变。

(4) **绝热过程**(adiabatic process) 在整个过程中，体系与环境没有热量交换。

(5) **循环过程**(cyclical process) 体系经历许多途径后回到原始状态。

完成体系从一个状态变到另一个状态的过程可有许多个不同的途径。例如，一定量的气体，温度为 25℃，压力为 10×101 325Pa，在保持气体温度不变的情况下，气体膨胀到压力为101 325Pa。这是一个恒温过程。完成这个过程的途径可有许多个，例如采用下列两个途径：(i)一步完成——气体（体系）反抗恒定外压（即环境的压力）101 325Pa，一次膨胀到末态。(ii)分两步完成——气体先反抗恒定外压 5×101 325Pa，膨胀到中间状态，然后再反抗恒定外压101 325Pa，再膨胀到末态。上述两种不同途径如下图所示：



尽管气体状态变化的途径不同，但其始末态是相同的。因此，体系状态函数的改变值不会因途径不同而有差别，即 $\Delta p = p_2 - p_1 = -9\times 101\ 325\text{Pa}$，$\Delta V = V_2 - V_1$。状态函数的这个重要特性，可以使问题大大简化。实际的变化过程往往是十分复杂的，由实际途径计算状态函数的改变值可能比较困难。但是根据上述状态函数的特性，我们可以设计出比较简单的途径来计算状态函数的改变值，其结果与实际发生过程的一样。热力学方法之所以简便就基于此。

2.2.5 功和热

当体系的状态发生变化时,通常与环境有能量交换。在热力学中,体系与环境交换能量的方式分为两种:一种称为功,另一种称为热。

功的定义是,在体系状态发生变化时,通过体系与环境之间的界面流动的能量,并且此能量总是可以通过适当装置当量地转变成环境中某一重物的升降。功用符号 W 表示。热力学中经常遇到的是在反抗外力的作用下,体系体积变化而与环境交换的功,此称为体积功($p-V$ 功)。除体积功外尚有其他的功,如电功、表面功、磁功等,称为非体积功,用 W'表示。功伴随着质点的定向移动,功的本质是分子的有序运动,体系与环境之间功的交换引起组成体系的分子的能级改变。

热的定义是,在体系与环境之间由于存在温度差而引起体系状态发生变化时,通过体系与环境之间的界面流动的能量,并且此能量总是从高温点自动流向低温点。热用符号 Q 表示。热的本质是体系与环境间因内部质点无序运动平均强度不同而交换的能量。

功和热的正负号有不同的规定,本书采用下述标准:

体系得功　$W>0$,

体系对外做功　$W<0$;

体系吸热　$Q>0$,

体系放热　$Q<0$。

功与热的单位与能量的单位相同,在 SI 制中都是焦耳(Joule,符号 J)。

在上述两个定义中,我们必须特别注意以下几点:

(a) 功和热只出现在体系状态变化中,只存在于体系与环境之间的界面上。它们是与过程与途径联系在一起的,一旦过程终止,就无功和热可言。它们一旦离开界面,就进入体系或环境中,变成为体系或环境的能量。因此说体系或环境有多少功和(或)热,是没有意义的。功和热都是被交换的能量,从微观角度来说,功是大量质点以有序运动的方式传递的能量,热是大量质点以无序运动的方式传递的能量。

(b) 功和热必须由环境受到的影响来显示。判断过程中是否有功和热量是基于环境是否受到影响的观察结果[对功来说,是环境中重物的升降高度;对热来说,是环境中一定量物质(例如水)的温度升降],而不能只看体系的状态是否发生了变化。

(c) 功和热都不是体系的性质,不是状态函数,是对途径而言的,它们是途径函数(pathfunction)。体系状态发生变化时,若始末态相同,而途径不同,则功或热的数值也不相同。只知道体系始末态的性质,而不知道具体途径是无法求算功和热的数值的。

2.2.6　体积功的计算

因体系体积变化而引起的体系与环境间交换的功称为体积功。经典力学中，功等于力乘以力方向上发生的位移。若位移变化为 $\mathrm{d}x$，则所做的微功为

$$\delta W = F(x)\mathrm{d}x$$

在热力学中，功总是引起环境状态的变化，总是可以通过适当装置转变为环境中某重物的上升或下降，所以体积功中的力是外力 F_{ex}。体系反抗外力做功是膨胀功，体积是增加的，功为负值。外力对体系做功时，体系体积减小，是压缩功，功为正值。

热力学中膨胀功

$$\delta W = -F_{ex}\mathrm{d}x \tag{2-14}$$

设想有一横截面为 A 的带活塞无摩擦的圆筒，筒内装有流体，作用在活塞上的外压为 p_{ex}，流体反抗外力 $F_{ex}=p_{ex}A$ 作用下活塞缓慢移动了 $\mathrm{d}l$ 距离，则流体对环境的微功为

$$\delta W = -F_{ex}\mathrm{d}l = -p_{ex}A\mathrm{d}l = -p_{ex}\mathrm{d}V \tag{2-15}$$

式(2－15)是膨胀体积功计算的依据。

对体积不连续变化的有限过程，整个过程的膨胀功为

$$W = -\sum_i p_{ex,i}\Delta V_i \tag{2-16}$$

对体积连续变化的过程，膨胀功为

$$W = -\int_1^2 p_{ex}\mathrm{d}V \tag{2-17}$$

这是线积分，与途径有关。式中 p_{ex}是环境对体系作用的压力，称为外压。计算功值时，必须知道具体过程，否则无法计算，因为功是途径函数。下面举例说明几个简单过程的体积功的计算。

(1) 向真空自由膨胀

$p_{ex}=0$，根据式(2－16)，$W=0$

(2) 反抗恒外压 p_{ex}膨胀

$$W = -\sum_i p_{ex,i}\Delta V_i = -p_{ex}\sum_i \Delta V_i = -p_{ex}(V_2-V_1) = -p_{ex}\Delta V$$

(3) 恒压过程

$$p_{ex}=p=\text{常数}\quad W=-p(V_2-V_1)$$

(4) 可逆膨胀

下面讨论从同一始态出发，经不同步骤达到同一终态的等温膨胀过程。

(i) 反抗恒外压一次膨胀

$$W_1 = -p_{ex}(V_2-V_1) = -p_2(V_2-V_1)$$

功值如图 2－1 中的阴影面积。

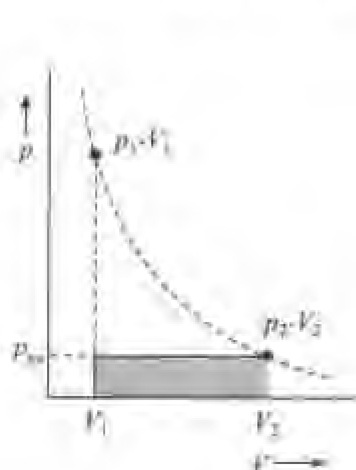


图 2－1　一次膨胀

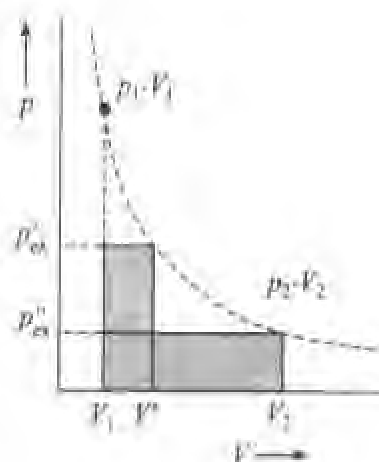


图 2－2　二次膨胀

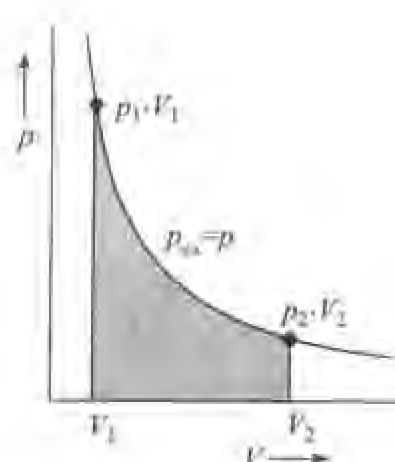


图 2－3　无数次膨胀

(ii) 二次膨胀

$$W_2 = -[p'_{ex}(V' - V_1) + p''_{ex}(V_2 - V')]$$

功值如图 2－2 中的阴影面积，可看出 $|W_2| > |W_1|$。

(iii) 无数次膨胀(可逆膨胀)

每次膨胀时 $p_{ex} = p - dp$，外压比体系压力 p 小一个无限小量 dp。

$$W_3 = -\int_1^2 p_{ex}dV = -\int_1^2 pdV + \int_1^2 dpdV \approx -\int_1^2 pdV \qquad (2-18)$$

功值如图 2－3 中的阴影面积。与过程(i)、(ii)相比，在恒温条件下，无数次膨胀过程，体系对环境做功($-W$)为最大。由于每次膨胀的推动力为无穷小、过程的进展无限慢，体系与环境无限趋近于热平衡。此类过程是由一连串无限邻近且无限接近于平衡的状态构成的，叫做准静态过程。无摩擦的准静态过程称为可逆过程。可逆膨胀过程体系对环境做的功最大，可逆压缩过程，环境对体系做的功最小。可逆过程的效率最高。

对于理想气体恒温可逆膨胀过程，则有

$$-W = \int_1^2 pdV = \int_1^2 \frac{nRT}{V}dV = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (2-19)$$

体积功的计算只限于可逆过程、恒外压或恒压的不可逆过程。其他不可逆过程的体积功无法计算。

2.2.7　可逆过程和不可逆过程

显然，在可逆过程中体系由始态变到末态所经历的时间是无限长，实际上我们不可能真正实现可逆的状态变化。因此，可逆过程是一个理想过程。实际过程总是不可逆过程，它可以非常接近于，但永远达不到可逆程度。

在热力学中，可逆过程是一个非常重要的概念，虽然它实际上不可能真正实

现,但因为恒温可逆过程的功是最大或最小,所以它给某一实际过程所做的功指定了一个极限值。从实用的观点来看,可逆过程是最经济的、效率最高的过程,将实际过程与理想可逆过程作比较,我们可以确定提高实际过程效率的可能性和途径。

可逆过程和不可逆过程的概念也适用于体系与环境之间以热量方式交换能量的状态变化,此时在可逆过程中体系与环境之间的温度差是无限小。总之,热力学可逆过程有以下特点:

(a)在可逆过程中,体系的状态以无限小的变化进行,其一连串中间状态无限接近于平衡态,整个过程进行的速度是无限慢,所经历的时间是无限长。

(b)促使体系状态发生变化的推动力是无限小(例如,在体积变化中外压与体系压力差为一个无限小量 dp;在热量交换中体系与环境之间的温度差为无限小量 dT)。若改变此推动力的方向,就能使过程沿原来相同途径反向进行,体系和环境也都能同时恢复其原始状态。

不具有以上特点的一切实际过程都是热力学不可逆过程。应该指出,不能将不可逆过程理解为根本不能逆向进行的过程。一个不可逆过程发生后,也可以设法使体系恢复原状。但当体系回到原始状态后,环境必定发生了某些变化,不能同时也恢复原状。关于这个问题我们将在热力学第二定律中再详细加以讨论。

2.2.8　热力学能

热力学能,又称内能(internal energy)。它主要指体系内部分子之间相互吸引或排斥的能量(即分子间的位能),分子的平动、转动及分子内部各原子间的振动、电子运动、核的运动能量等。热力学能就是体系内部所有各种运动的能量的总和,它不包括体系的宏观动能和宏观位能。热力学能以符号 U 表示,它是广度性质的,单位是焦耳(J)。摩尔内能 U_m 是强度性质,单位是 $J \cdot mol^{-1}$。由于对分子内部的运动形式的认识并没有终止,因此热力学能的绝对值不能确定,只能知道它的变化值。

热力学能 U 是状态函数,它只与体系的始、末态有关,而与途径无关。它具有状态函数的一切特性:

(1) $\oint dU = 0$,而功、热不是状态函数,$\oint \delta Q \neq 0, \oint \delta W \neq 0$。

(2) 对于组成恒定的封闭体系,确定体系的状态只需 2 个独立变数,我们选择 T、V,则 U 的全微分形式为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (2-20)$$

2.3 热力学第一定律

2.3.1 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒和转换定律,可表述为:"孤立体系的能量是守恒的"或"一个体系处于确定状态时,体系的热力学能具有单一确定数值,体系状态发生变化时,体系热力学能的变化完全取决于体系的始态与终态而与状态变化的途径无关"。热力学第一定律的另一种说法是"第一永动机不可能实现"。所谓第一永动机是只对外界做功而不消耗任何形式能量的机器,这是违背能量守恒原理的。

2.3.2 封闭体系第一定律的数学式

封闭体系是只与环境有能量交换而无物质交换的体系。体系从始态 1 变至终态 2 的热力学能变化量来源于环境传递给体系的功和热。

$$\Delta U = Q + W \tag{2-21}$$

若体系状态变化为无限小量时,上式写成

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W \tag{2-22}$$

以上两式是封闭体系热力学第一定律的数学表达式。式(1-21)及(1-22)中的 Q、W 的正负号,如前所述,均以体系实际得失来确定,即体系从环境获得热与功,Q、W 的数值规定为正,反之则 Q、W 的数值规定为负,因而热力学能增加为正,减少为负。

2.3.3 焓 H

$$H \equiv U + pV \tag{2-23}$$

定义这个新函数是因为它在许多实际过程,特别是恒压过程和敞开体系稳流过程中,表现出有用的性质。对于微小的变化

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \mathrm{d}U + V\mathrm{d}p + p\mathrm{d}V \tag{2-24}$$

对于有限的变化

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) \tag{2-25}$$

由于 U 的绝对值不能求,故 H 的绝对值也不能求。H 是状态函数,属于广度性质,具有状态函数的一切特征。对组成恒定的封闭体,H 的全微分可表示为

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{2-26}$$

2.3.4 恒压热 Q_p 与 ΔH

将热力学第一定律数学表达式(2-22)代入式(2-24),得

$$dH = \delta Q + \delta W + Vdp + pdV \tag{2-27}$$

式(2-27)对热力学封闭体系是普遍适用的。在恒压只做体积功($W'=0$)的条件下,因为$\delta W = -pdV$,且$dp=0$,上式简化为

$$dH = \delta Q_p \tag{2-28}$$

对于有限变化过程

$$\Delta H = Q_p \tag{2-29}$$

式(2-28)及(2-29)的适用条件是封闭体系只做体积功恒压条件下的任一变化过程,可以是简单p、V、T变化,可以是相变化,也可以是化学变化。此两式表明,在上述条件下,体系吸收的热全部用于使体系的焓值增加,而且只与体系的始、末态有关,而与具体途径无关。

2.3.5 恒容热 Q_V 与 ΔU

根据式(2-22)有

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p_{ex}dV + \delta W'$$

在封闭体系只做体积功($W'=0$)且恒容条件下,因为$dV=0$,$\delta W'=0$,故

$$dU = \delta Q_V \tag{2-30}$$

对于有限变化

$$\Delta U = Q_V \tag{2-31}$$

同理,上两式适用于封闭体系只做体积功恒容条件下任一变化过程。

2.4 热 容

封闭体系在无相变化、无化学变化、恒压或恒容、不做非体积功的条件下,体系因温度的改变而与环境交换的热,称为显热。在一定温度、压力只做体积功的封闭体系发生相变时与环境交换的热,称为相变热或潜热。还有在恒压或恒容只做体积功的封闭体系内,发生化学反应时与环境交换的热,称为化学反应热。本节讨论如何用基础热数据$C_{V,m}$和$C_{p,m}$计算显热。

2.4.1 恒容热容 C_V

对无相变化、无化学变化、不做非体积功的恒容条件下的封闭体系,C_V的定义为

$$C_V \equiv \frac{\delta Q_V}{dT} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2-32}$$

对纯物质而言,物质的量为1mol时,其恒容摩尔热容$C_{V,m}=C_V/n$。人们从实验

测出物质的 $C_{V,\mathrm{m}}$,作为基础热数据,列成手册以供查用。

2.4.2 恒压热容 C_p

对无相变化、无化学变化、$W'=0$、恒压条件的封闭体系,C_p 的定义为

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{2-33}$$

对纯物质而言,其摩尔恒压热容记为 $C_{p,\mathrm{m}}$。常用的是标准摩尔恒压热容 $C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}$。它是物质的特性,并随聚集状态而变。上标"$\ominus$"表示在标准态下,压力规定为 $p^{\ominus}$,早期 $p^{\ominus}=1\mathrm{atm}=101\ 325\mathrm{Pa}$,现在规定 $p^{\ominus}=10^5\mathrm{Pa}$。手册上查得的 $C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}$往往表达为温度的多项式,即

$$C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus} = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{2-34}$$

或

$$C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus} = a + bT + c'T^{-2} + d'T^{-3} \tag{2-35}$$

式中 a、b、c、c'、d、d'是经验常数,由各物质的特性决定,查用数据时要注意数据适用的温度范围。

2.4.3 C_p 与 C_V 的关系

C_p 和 C_V 在化学中是最重要的两个物理量,并且它们的数值一般不相等,因此有必要找出它们之间的关系,从而由实验易测得的 C_p 值求出 C_V 值。具体推导如下:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left[\frac{\partial(U+pV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \tag{2-36}$$

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2-37}$$

将式(2-37)代入式(2-36),得

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2-38}$$

式(2-38)是 C_p 与 C_V 的一般关系式,适用于无相变化、无化学变化、$W'=0$ 的任何恒定组成均相封闭体系。

在恒容升温过程中，不需做体积功，体系从环境吸收的所有热都变成内能，成为分子无规则的热运动，反映在体系温度的升高上。在恒压升温过程中，体系从环境吸收的热变成三部分能量。

(i) $p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 这是体系温度升高 1K，由于体积增大反抗外压，对环境所做之功，这部分能量还给环境。

(ii) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 由于温度升高，体积增大，要克服内聚力所做的内功。$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 称为内压力。这部分能量虽然留在体系中，但并不用来升高温度，而是变成了分子间的位能。

(iii) C_V 从环境吸收的热变为体系的内能，用于升高温度。因此，使体系的温度升高 1K，恒压过程所需吸收的热多于恒容过程所需吸收的热，即 $C_p > C_V$。由此可知，若体系在恒压升温和恒容升温两过程中分别吸收相同的热，即 $\delta Q_p = \delta Q_V$，则恒容升温过程中体系温度的升高大于恒压升温过程中体系温度的升高，即 $(\mathrm{d}T)_V > (\mathrm{d}T)_p$。

2.4.4 单纯变温过程的热的计算

在无相变化、无化学变化、$W'=0$、恒压或恒容条件下，体系仅因温度改变而与环境交换的热可用下列公式进行计算。

恒压过程

$$Q_p = \Delta H = \int_1^2 nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2-39}$$

若 n、$C_{p,\mathrm{m}}$为常数，则上式可简化为

$$Q_p = \Delta H = nC_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) \tag{2-40}$$

恒容过程

$$Q_V = \Delta U = \int_1^2 nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2-41}$$

若 n、$C_{V,\mathrm{m}}$为常数，则

$$Q_V = \Delta U = nC_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$

2.5 热力学第一定律应用于理想气体

2.5.1 Joule 实验

1845 年 Joule 做实验来测定气体的$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$，他测量气体向真空膨胀（即自由膨

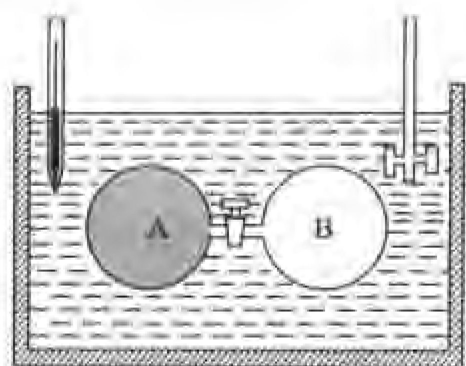


图 2-4　Joule 向真空膨胀实验装置

胀)后气体温度的变化，实验装置如图 2-4 所示。用一个旋塞将一个盛有气体的圆瓶 A 与一个抽成真空的圆瓶 B 连接起来。将这两个连接着的圆瓶置于外壁绝热的水槽中，与水达成热平衡，所处的温度为 T。打开旋塞，A 中气体向真空瓶 B 膨胀，平衡时气体均匀地充满 A 和 B 两个圆瓶。Joule 观察到槽中水的温度没有变化。

我们来分析一下上述实验。确定气体为体系。在未打开旋塞前，界面为圆瓶 A 的内壁。打开旋塞后，此包含气体(体系)的界面将通过旋塞孔向真空瓶 B 内扩张，因为反抗的外压是零，所以体系在膨胀过程中没有对环境做体积功(过程中有无功出现，要以环境是否受到影响，即某重物的升降来判断，而不能只看体系的状态是否发生了变化)。因此，封闭体系只做体积功的热力学第一定律表达式变为 $dU=\delta Q$。又因为作为环境的槽中水的温度未变(通过插在水中的温度计来观察水温)，所以体系与环境之间没有热量交换(即过程中没有出现热量，这也是以环境是否受到影响的观察结果作为判断依据的)。因此，$dU=0$。因为体系(气体)与环境(水)是处于热平衡(因为界面是透热的)，所以气体的温度也未变，即 $dT=0$。在这种情况下，式(2-20)变为

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=0$$

因为气体的体积在打开旋塞前后发生了变化(打开旋塞前气体充满瓶 A，打开旋塞后气体充满瓶 A 和瓶 B)，所以 $dV\neq 0$。因此

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0 \tag{2-42}$$

式(2-42)的物理意义是，在温度恒定情况下，气体的内能与体积无关；换言之，气体的内能只是温度的函数，这就是 Joule 实验的结论。

在 Joule 实验中，气体的内能没有改变，是一个等能过程(isenergetic process)。Joule 实验实际上是测量$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$，我们定义

$$\mu_J\equiv\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \tag{2-43}$$

式中 μ_J 称为 Joule 系数。$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 与$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 这两个偏微商中的三个变数均是 T、V 和 U。这三个变数都是体系的状态函数，故有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U=-1$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U\right]^{-1}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V\right]^{-1} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -C_V\mu_J \tag{2-44}$$

Joule 实验的结果是 $\mu_J = 0$，因此$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$（$C_V$ 一般总是大于零）。但是后来的精确实验表明，Joule 实验是不精确的，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 的数值很小，但并不等于零。在 Joule 的实验装置中，由于水的热容量大，气体的热容量小，故不易反映出水温的变化。气体在极低压力下，其$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 才接近于零。若气体具有理想气体性质（压力趋于零），则$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$。因此，式(2-42)也可以作为理想气体的定义式。理想气体没有分子间作用力，在其体积变化中（分子间距离起变化），不需做内功（克服分子间的引力所做之功称为内功，这种功对环境不产生影响，在热力学中不称为功）；实际气体则不然，体积改变，需要做内功，引起内能的改变，故实际气体的$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 不等于零。

从 Joule 实验的结果得到，对于理想气体

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{2-45}$$

在恒温时，$pV =$ 常数，故有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{2-46}$$

因为 $H = U + pV$，对理想气体恒温条件下 $d(pV) = 0$，故有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{2-47}$$

因此，理想气体的热力学能与焓只是温度的函数，与压力和体积无关。这与理想气体分子之间无作用力的微观本质是一致的。

2.5.2 理想气体的 C_p 与 C_V 之差

对于理想气体来说，因为由 Joule 实验可知，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$，所以式(2-38)变为

$$C_p - C_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$$

将 $V = nRT/p$ 代入得

$$C_p - C_V = nR \tag{2-48}$$

$$C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R \tag{2-49}$$

因为固体和液体的 C_p 和 C_V 差别较小，所以有时可以近似地取为 $C_p \approx C_V$。从实验角度来说，C_p 远比 C_V 易测定。通过 C_p 与 C_V 的关系式，可以从 C_p 求算 C_V，因此在一般化学手册中均列出物质的 C_p 值。此外，对于理想气体，在统计力学一章将推导出，

单原子分子理想气体　$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{3}{2}R$　$C_{p,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$

双原子分子理想气体　$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$　$C_{p,\mathrm{m}} = \frac{7}{2}R$

2.5.3 理想气体的恒温过程

对于理想气体的等温过程，由于热力学能和焓仅是温度的函数，所以 $\Delta U = 0$，$\Delta H = 0$，$Q = -W$。

(1) 等温可逆过程

由于 pV = 常数，所以根据可逆体积功的定义，该过程的功有

$$W_\mathrm{R} = -\int_1^2 p\mathrm{d}V = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2} \tag{2-50}$$

(2) 等温恒外压膨胀过程(p_ex = 常数)

$$W = -p_\mathrm{ex}(V_2 - V_1) \tag{2-50'}$$

(3) 等温自由膨胀过程

该过程的外压为零($p_\mathrm{ex} = 0$)，所以

$$W = 0 \quad Q = -W = 0$$

在所有恒温过程中，恒温可逆过程体系做功最大，所以恒温可逆功反映了体系在始、末态之间进行恒温过程时具有的最大做功能力。

2.5.4 理想气体的绝热过程

(1) 一般特征

在绝热条件下体系状态发生微小变化，$\delta Q = 0$。此时封闭体系的热力学第一定律表达式为

$$\mathrm{d}U = \delta W \quad 或 \quad \Delta U = W$$

这意味着体系对环境做功必须消耗内能。如果体系只做体积功，不做其他功，则 $\delta W = -p_\mathrm{ex}\mathrm{d}V$，因此

$$\mathrm{d}U = -p_\mathrm{ex}\mathrm{d}V$$

显然，体系膨胀时，$\mathrm{d}V > 0$，$\mathrm{d}U < 0$，反映在体系温度的下降；反之，体系压缩时，$\mathrm{d}V < 0$，$\mathrm{d}U > 0$，反映在体系温度的升高。

(2) 绝热可逆过程

如果体系是理想气体，则 $dU = C_V dT$，因为理想气体的 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$，由式(2－20)即可得出此式。此式对于非理想气体只适用于恒容过程。但是对于理想气体来说，可适用于没有相变化和化学变化的任何变温过程，并不只限于恒容过程了。因此，对于理想气体应有

$$C_V dT = dU = -p_{ex} dV \tag{2-51}$$

由式(2－51)可知，理想气体经历绝热过程后其 dT 和 dV 具有相反的符号。对于一定的体积增大来说，温度下降的多少正比于 p_{ex} 的大小。p_{ex} 的极限值是接近于气体的压力 $p(p_{ex} \approx p)$。因此，对于一定的体积增大来说，在绝热可逆膨胀过程中，体系的温度下降最大，对环境所做的功也为最大。反之，对于一定体积缩小来说，在绝热可逆压缩过程中，体系的温度上升最小，环境所消耗的功也为最小。

因为在绝热过程中，体系与环境无热量交换(但可以有功交换，体系做功必然要消耗其内能，降低其温度)，所以在绝热过程中体系的 p、V、T 都在改变。因此有必要知道理想气体在可逆绝热过程中 p、V、T 的关系，然后才能积分求可逆绝热功。下面我们推导理想气体在绝热可逆过程中的 p、V、T 关系式。在可逆过程中 $p_{ex} \approx p$，因此式(2－51)变成

$$C_V dT = -p_{ex} dV = -p dV \tag{2-52}$$

式(2－52)的适用条件是理想气体封闭体系没有相变化和化学变化的只做体积功的绝热可逆过程。对于理想气体，$p = nRT/V$，所以

$$C_V dT = -nRT \frac{dV}{V} \quad 或 \quad C_{V,m} dT = -RT \frac{dV}{V}$$

积分得

$$\int_1^2 C_{V,m} \frac{dT}{T} = -R \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

理想气体的 C_V 是常数，因此

$$C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{2-53}$$

因为对于理想气体，$R = C_{p,m} - C_{V,m}$，令 $\gamma \equiv C_p/C_V$，所以 $R/C_{V,m} = (C_{p,m}/C_{V,m}) - 1 = \gamma - 1$。因此式(2－53)可写成

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

或

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad TV^{\gamma-1} = 常数 \tag{2-54}$$

若以 $T = pV/nR$ 代入式(2－54)，则得

$$pV^{\gamma} = 常数 \tag{2-55}$$

若以 $V=nRT/p$ 代入式(2-55),则得

$$p^{1-\gamma}T^{\gamma} = 常数 \tag{2-56}$$

式(2-54)~(2-56)都是理想气体在绝热可逆过程中的 p、V、T 关系式,称为过程方程式(equation of process)。

有了绝热可逆过程的 p、V 关系式[式(2-55)],就可以求算理想气体在绝热可逆过程中所作之绝热功如下:

$$W_{ad} = -\int_1^2 p\mathrm{d}V = -\int_1^2 \frac{K}{V^\gamma}\mathrm{d}V = \left.\frac{-K}{(1-\gamma)V^{\gamma-1}}\right|_{V_1}^{V_2}$$

$$= \frac{-K}{(1-\gamma)V_2^{\gamma-1}} + \frac{K}{(1-\gamma)V_1^{\gamma-1}}$$

$$= \frac{1}{(\gamma-1)}(p_2V_2 - p_1V_1) = \frac{nR(T_2-T_1)}{\gamma-1} \tag{2-57}$$

(3) 绝热不可逆过程

对于理想气体封闭体积只做体积功的绝热不可逆过程,式(2-54)~(2-56)都不适用,但求算其功值仍可应用式(2-57)。这是因为在绝热(可逆和不可逆)过程中,$\delta Q=0$,体积功为

$$-p_{ex}\mathrm{d}V = \mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$$

积分得

$$W = -\int_1^2 p_{ex}\mathrm{d}V = C_V(T_2-T_1) = \frac{-nR}{1-\gamma}(T_2-T_1)$$

$$= \frac{1}{\gamma-1}(p_2V_2-p_1V_1)$$

得到与式(2-57)相同的式子。绝热功(可逆与否却无关)等于体系内能的改变,其值只决定于体系的始末态,而与途径的可逆与否无关。但是应该指出,体系从同一始态出发,分别经历绝热可逆过程和绝热不可逆过程,不可能达到同一末态,否则就会违背热力学第一定律。换言之,在指定始末态之间只能有一条绝热途径(可逆的或不可逆的)。但是在指定始末态之间可以有功值不同的多条恒温途径(可逆的和不可逆的),这是因为恒温过程的功是途径函数。

若知道体系的始末态温度,则可以利用 $\Delta U = C_V(T_2-T_1) = W_{ad}$求算理想气体在绝热(可逆和不可逆)过程中所做之功,以及 $\Delta H = C_p(T_2-T_1)$。前面已经指出过,不可逆过程的体积功只限于恒压或恒外压条件下才能利用式(2-16)求算。因此,若知道绝热体系在某一恒外压条件下的始末态体积变化,也可以利用 $p_{ex}(V_2-V_1)$求出体积功。

理想气体若从同一始态出发,经绝热可逆膨胀过程和经恒温可逆膨胀过程,达到同一 V_2 的末态,则气体的末态 T_2 和 p_2 必不相同,而且 T'_2(绝热)必小于 T'_2

(恒温)，p'_2(绝热)必小于 p_2(恒温)，绝热可逆膨胀过程所做的膨胀功必小于恒温可逆膨胀过程所做的膨胀功，如图 2-5 所示。由过程方程式可知，对绝热可逆过程来说，对 $pV^{\gamma}=K$ 求偏微商，绝热线的斜率为 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=-\gamma\frac{p}{V}$；而对恒温可逆过程来说，对 $pV=K$ 求偏微商，恒温线的斜率为 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\frac{p}{V}$。显然 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S>\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ 即绝热线 AC 的斜率大于恒温线 AB 的斜率。这是因为在恒温膨胀过程中只有体积增大的一个因素使体系的压力降低，而在绝热膨胀过程中还有温度降低的另一个因素使体系的压力降低，因此 p'_2(绝热)$<p_2$(恒温)。

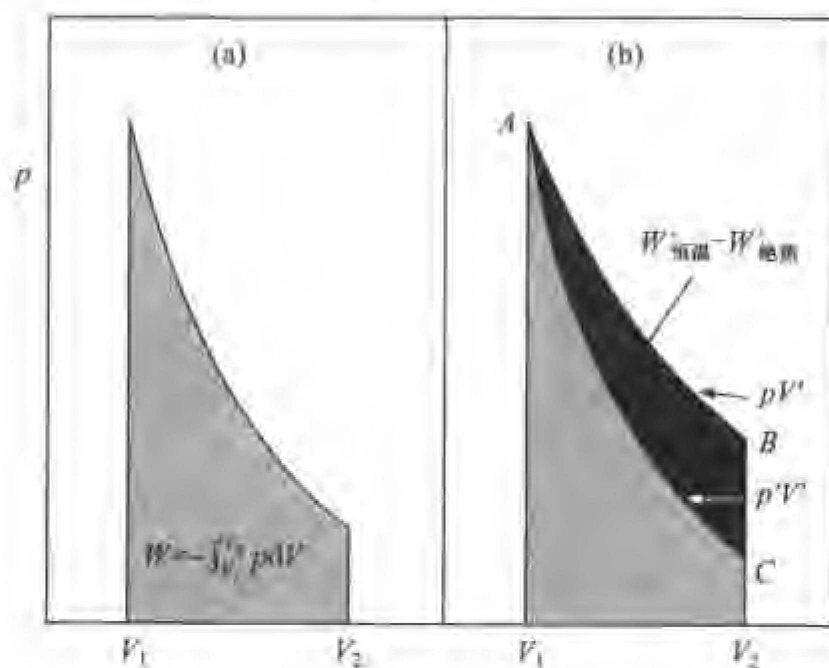


图 2-5 (a)恒温可逆膨胀；(b)恒温可逆和绝热可逆膨胀

2.6 热力学第一定律应用于实际气体

2.6.1 Joule-Thomson 实验

Joule 实验测量了 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$，得到 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=0$，从而证明理想气体的 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$，$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=0$。其实 Joule 实验是不精确的，因水的热容比气体大，T 的变化太小而不易测出。

实际气体的 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ 的数值可以通过实验求得。Joule 和 Thomson(即以后的 Lord Kelvin)两人在 1853 年做了所谓多孔塞实验(亦称节流膨胀实验)，其实验装

置如图 2-6 所示。一股稳流气体缓慢地通过绝热圆管(图中箭头表示流动方向),管的某一位置上装有多孔固定刚性绝热塞 A(也可以是只有一个小孔的绝热隔板

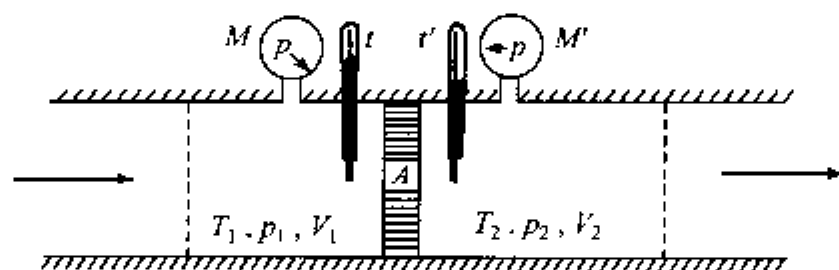


图 2-6　Joule-Thomson 实验

或喷嘴)。由于多孔固定塞的存在,所以气体在通过活塞时压力会突然发生降低,这可以由塞两边的压力计 M 的读数显示出来。气体流经多孔塞后,其温度的变化可用两边的温度计 t 测定。在多孔塞的左边圆管中任意选取一个界面(如图中虚线所示),这个界面与多孔塞之间所包含的一定量气体就是我们所选取的体系,其质量在气体流经多孔塞时不改变(换言之,多孔塞与气体不发生物理作用或化学反应),即,体系是恒定组成封闭体系。如果此体系内气体的数量为 1mol,全部从塞的左边流经多孔塞进入右边(体系的界面也跟着体系内的气体移动,左边圆管中的界面虚线移到多孔塞上,多孔塞的界面虚线移到右边圆管中,如图所示),则 1mol 体积 $V_{m,1}$的气体(左边虚线以内的气体)被其后面的气体(虚线以外作为环境的气体)推进而流经多孔塞,所受的压力为恒定外压 p_1。因此,做功为 $p_1V_{m,1}$,$V_{m,1}$的气体进入塞右边的圆管后,体积变为 $V_{m,2}$,压力降至 p_2,这部分作为体系的气体(右边虚线以内的气体)推动前面作为环境的气体(右边虚线以外的气体)在管中流动时反抗的压力为恒定外压 p_2,因此做功为 $-p_2V_{m,2}$。这样净功为

$$W = p_1V_{m,1} - p_2V_{m,2}$$

因为圆管是绝热的,所以 $Q=0$。因此,

$$\Delta U_m = U_{m,2} - U_{m,1} = Q + W = 0 + (p_1V_{m,1} - p_2V_{m,2})$$

重排后得,$U_{m,2} + p_2V_{m,2} = U_{m,1} + p_1V_{m,1}$

$$H_{m,2} = H_{m,1} \quad 或 \quad \Delta H = 0$$

这说明在气体的节流膨胀过程中,气体的焓不变,是一个等焓过程(isenthalpic process),这就是 Joule-Thomson 实验的结论。应该指出,在节流膨胀过程中体系的焓所以不变,并非只是由于 $Q=0$。虽然固定多孔塞两边的压力各自保持恒定不变,但是此过程不是一个恒压过程(体系的压力降突然发生在多孔塞上),因此,$Q \neq \Delta H$(因为 Q 不是 Q_p)。我们应该将多孔塞两边的气体在节流过程中均视作平衡状态,塞的左边是始态($p_1, V_{m,1}, T_1$),塞的右边是末态($p_2, V_{m,2}, T_2$)。在节流膨胀过程中,体系的焓由温度改变而引起的变化值正好等于由压力改变而引起的变化值(正负号相反),即

$$0 = \mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{2-58}$$

2.6.2 Joule-Thomson 系数

实验测得的温度降低与压力降低的比值$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H$，当 Δp 趋于无限小值 $\mathrm{d}p$ 时，此比值的极限值$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \equiv \mu_{\text{J-T}}$，称为 Joule-Thomson 系数，Joule-Thomson 实验实际上是测量$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$。

$\mu_{\text{J-T}}$与气体的性质、气体所处的 T、p 有关。一些实际气体的 $\mu_{\text{J-T}}$可查手册。实验结果指出，大多数气体在室温附近 $\mu_{\text{J-T}}>0$，这表明该气体节流膨胀时温度下降——致冷效应，因此不用预先冷却，可以通过节流膨胀使该气体液化，这是实际气体液化的科学基础。当 $\mu_{\text{J-T}}<0$，节流膨胀时气体温度上升——致温效应。He、H_2 气等在室温下 $\mu_{\text{J-T}}<0$，只有预先将温度降到 202K 以下，这时 $\mu_{\text{J-T}}>0$，才可以通过节流膨胀使其液化。对理想气体，$\mu_{\text{J-T}}=0$，所以理想气体不存在液化问题。

2.6.3 实际气体的$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$及$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

物理化学中常用易测量的物理量来表示难以测量的物理量。我们已学过的易测量物理量有

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \mu_{\text{J-T}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

根据$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p = -1$有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p} = -C_p\mu_{\text{J-T}} \tag{2-59}$$

并有

$$\left[\frac{\partial(U+pV)}{\partial p}\right]_T = -C_p\mu_{\text{J-T}}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -C_p\mu_{\text{J-T}} - \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T \tag{2-60}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-V\kappa\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

故

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\frac{1}{V\kappa}\left[C_p\mu_{J\text{-}T}+\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T\right] \tag{2-61}$$

2.7 相变过程的 Q、W、ΔU、ΔH 的计算

体系中物理性质和化学性质完全相同的均匀部分称为相。物质从一种相变成另一相称为相变化。当相变过程是在无限接近两相平衡时的压力、温度下进行时，称为可逆相变。例如在水、水蒸气两相平衡的 $p^\ominus$、100℃下，$p^\ominus$、100℃的液态水变成 $p^\ominus$、100℃下的气态水蒸气。在指定温度下，压力不是饱和蒸气压，或在指定压力，温度不是与之相应的温度条件下的相变称为不可逆相变。例如在 $p^\ominus$、-5℃下，$p^\ominus$、-5℃的水变成 $p^\ominus$、-5℃的冰。

2.7.1 可逆相变化

由于可逆相变化满足封闭体系、$W'=0$、恒压条件，所以相变热等于相变焓。可逆相变焓是物质的特性，随温度而变，是可通过测量得到的基础热数据，简称相变焓。手册数据列出的是标准摩尔相变焓，单位常用 $kJ\cdot mol^{-1}$，常用符号 $\Delta_\alpha^\beta H_m^\ominus$ 表示。

标准摩尔蒸发焓　　$\Delta_{vap}H_m^\ominus\equiv H_m^\ominus(g)-H_m^\ominus(l)$　　(2-62)

标准摩尔熔化焓　　$\Delta_{fus}H_m^\ominus\equiv H_m^\ominus(l)-H_m^\ominus(s)$　　(2-63)

标准摩尔升华焓　　$\Delta_{sub}H_m^\ominus\equiv H_m^\ominus(g)-H_m^\ominus(s)$　　(2-64)

式中下标“vap”，“fus”，“sub”分别指蒸发，熔化，升华。不言而喻，标准摩尔冷凝焓为 $-\Delta_{vap}H_m^\ominus$，标准摩尔结晶焓为 $-\Delta_{fus}H_m^\ominus$，标准摩尔凝华焓为 $-\Delta_{sub}H_m^\ominus$。

$$Q_p=\Delta H=n\Delta_\alpha^\beta H_m^\ominus$$

$$W=-\int_1^2 p\mathrm{d}V=-p(V_2-V_1)$$

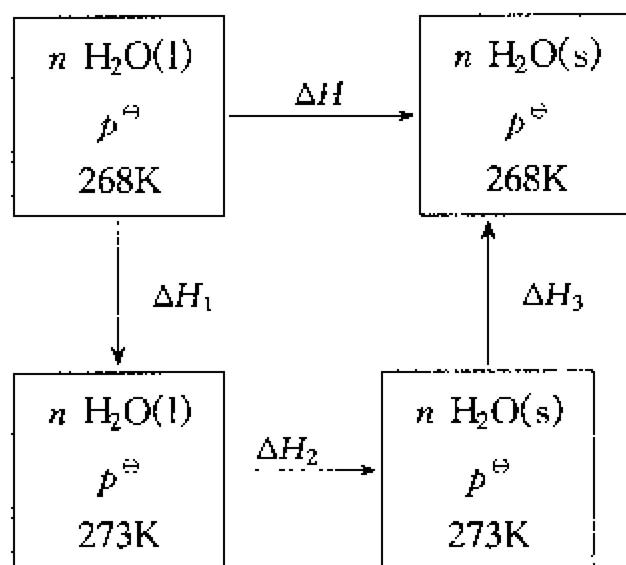
对蒸发过程有

$$W=-p(V_g-V_l)\approx-pV_g\approx-nRT$$

$$\Delta U=Q_p+W$$

2.7.2 恒温、恒压不可逆相变

例如 $p^\ominus$、268K 的过冷水变成 $p^\ominus$、268K 的冰。



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= \int_{268\text{K}}^{273\text{K}} nC_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O,l})\text{d}T + n\Delta_\text{s}^\text{l}H_\text{m}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}) + \int_{273\text{K}}^{268\text{K}} nC_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O,s})\text{d}T$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$W = p_{\text{ex}}(V_\text{s} - V_\text{l}) = p(V_\text{s} - V_\text{l})$$

$$\Delta U = Q_p + W$$

2.8 热 化 学

将热力学第一定律应用于化学反应,求算化学反应的热效应,称之为热化学。通常气相反应是在恒容反应器中进行的,体积功 $W = 0$。由于满足封闭体系、$W' = 0$、恒容条件,所以 $Q_V = \Delta U$。液相或固相反应通常是在敞开容器中(恒压)进行的,由于凝聚体系反应前后体积变化较小,体积功可忽略不计。同理,有 $Q_p = \Delta H$。所以热化学的核心问题是如何从基础热数据求算恒容反应热或恒压反应热。1920 年德国的 W. Nernst 因热化学研究的成果而获得诺贝尔化学奖。

2.8.1 化学反应热

化学反应热是对指定化学计量方程,当体系中发生化学变化后,使反应物温度回到反应前原始物质的温度,体系放出或吸收的热,称为该反应的反应热。

1) 恒压反应热　在封闭体系、$W' = 0$、恒压条件下,$Q_p = \Delta_\text{r}H$,单位为 J。

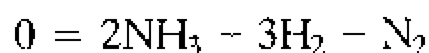
2) 恒容反应热　在封闭体系、$W' = 0$、恒容条件下,$Q_V = \Delta_\text{r}U$,单位为 J。

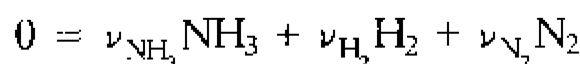
3) 盖斯定律　早在 19 世纪中叶第一定律被确认之前,俄国科学家盖斯(Гess)已从实验中总结出“整个过程恒容或恒压时,化学反应热与具体途径无关”的结论,故此规律称为盖斯定律。其实这只是恒容热与恒压热的性质而已,是热力学第一定律的必然结论。

4) 反应进度　为了比较不同反应的热效应的大小,必需采用统一尺寸度,即均取反应进度为 1mol。

(i) 定义

例 2-1　反应 $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ 可表示为





$$0 = \sum_B \nu_B B \tag{2-65}$$

式中 ν_B 是反应体系中组元 B 的化学计量系数,是一没有单位的纯数,对产物取正,对反应物取负。在上面的反应例子中,$\nu_{NH_3}=2, \nu_{H_2}=-3, \nu_{N_2}=-1$。反应进度定义为

$$\xi \equiv \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} \tag{2-66}$$

$$\Delta n_B = n_B(\xi) - n_B(0) = \nu_B \xi \tag{2-67}$$

或

$$\Delta n_B = n_B(\xi_2) - n_B(\xi_1) = \nu_B \Delta\xi \tag{2-68}$$

$$dn_B = \nu_B d\xi \tag{2-69}$$

$\Delta\xi = 1mol$ 或 $\xi = 1mol$ 的物理意义是化学计量数摩尔的反应物完全反应变成化学计量数摩尔的产物,或理解为按化学计量方程进行一单位反应。若 $\Delta\xi = 0.1mol$ 意指 0.1 倍化学计量数摩尔的反应物完全反应,变成 0.1 倍化学计量数摩尔的产物。

(ii) 如何求 $\Delta\xi$

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \tag{2-70}$$

例如对上述反应,当 $\Delta n(NH_3) = 2mol, \Delta n(H_2) = -3mol, \Delta n(N_2) = -1mol$ 时,则

$$\Delta\xi = \frac{2mol}{2} = \frac{-3mol}{-3} = \frac{-1mol}{-1} = 1mol$$

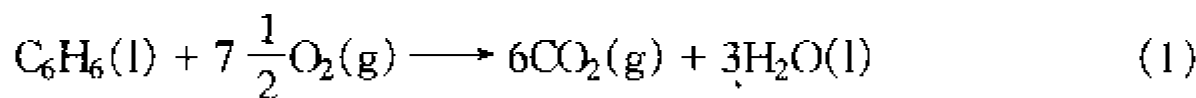
可以看出反应体系中,从任一组元求算反应进度,其结果都是相同的。

5) 反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 和摩尔内能变 $\Delta_r U_m$

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\Delta\xi} \tag{2-71}$$

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta_r U}{\Delta\xi} \tag{2-72}$$

例 2-2　实验测得 0.532 0g $C_6H_6(l)$ 在 298.2K 恒容条件下充分燃烧时,放出 22.23kJ 的热,燃烧最终产物为 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$。求反应



$$C_6H_6(l) + 7\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l) \tag{1}$$



$$2C_6H_6(l) + 15O_2(g) \longrightarrow 12CO_2(g) + 6H_2O(l) \tag{2}$$

的 $\Delta_r U_m$。

解　$C_6H_6(l)$的摩尔质量为 $78.11\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}$

$$\Delta n(C_6H_6) = \frac{\Delta m}{M} = \frac{-0.532\,0\times10^{-3}kg}{78.11\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}} = -6.811\times10^{-3}mol$$

对反应(1)，$\nu(C_6H_6) = -1$

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n(C_6H_6)}{\nu(C_6H_6)} = \frac{-6.811\times10^{-3}mol}{-1} = 6.811\times10^{-3}mol$$

因为是封闭体系、$W'=0$、恒容，所以

$$\Delta_r U = Q_V = -22.23kJ$$

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta_r U}{\Delta\xi} = \frac{-22.23kJ}{6.811\times10^{-3}mol} = -3.26\times10^3 kJ\cdot mol^{-1}$$

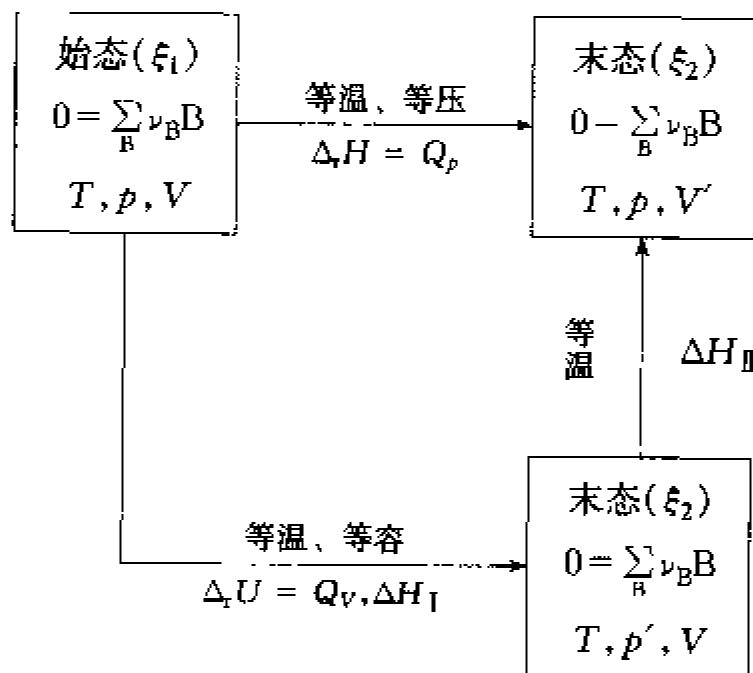
对反应(2)，$\nu(C_6H_6) = -2$

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n(C_6H_6)}{\nu(C_6H_6)} = \frac{-6.811\times10^{-3}mol}{-2} = 3.406\times10^{-3}mol$$

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta_r U}{\Delta\xi} = \frac{-22.23kJ}{3.406\times10^{-3}mol} = -6.527\times10^3 kJ\cdot mol^{-1}$$

应该强调指出的是求算 $\Delta_r U_m$、$\Delta_r H_m$ 时，必须指明化学计量方程。

6）恒容反应热 $\Delta_r U$ 与恒压反应热 $\Delta_r H$ 的关系



$$\Delta_r H = \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}}$$

如果参加反应的物质是理想气体，则 $\Delta H_{\text{II}} = 0$。如果参加反应的物质为液体或固体，则

$$\Delta H_{\text{II}} = \int_1^2 \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \approx 0$$

所以　$\Delta_r H = \Delta H_{\text{I}} = \Delta_r U + (p'V - pV)$

如果忽略固体及液体体积,且气体为理想气体,则

$$p'V = \sum_B n_B(g, \xi_2)RT$$

$$pV = \sum_B n_B(g, \xi_1)RT$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT\sum_B [n_B(g, \xi_2) - n_B(g, \xi_1)]$$

$$= \Delta_r U + RT\sum_B \Delta n_B(g) \quad \text{单位为 J} \tag{2-73}$$

7) 恒容摩尔反应热 $\Delta_r U_m$ 与恒压摩尔反应热 $\Delta_r H_m$ 间关系

将式(2-73)除以 $\Delta\xi$,得

$$\frac{\Delta_r H}{\Delta\xi} = \frac{\Delta_r U}{\Delta\xi} + RT\sum_B \frac{\Delta n_B(g)}{\Delta\xi}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT\sum_B \nu_B(g) \quad \text{单位为 J·mol}^{-1} \tag{2-74}$$

例 2-3　上例中计算反应(1)的 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r H_m$

已求得反应(1) $\Delta\xi = 6.811 \times 10^{-3}\text{mol}$

$$\begin{aligned}
\Delta_r H &= \Delta_r U + RT\sum_B \Delta n_B(g) \\
&= Q_V + RT\sum_B \nu_B(g)\Delta\xi \\
&= Q_V + RT \cdot \Delta\xi[\nu(CO_2) + \nu(O_2)] \\
&= -22.23 \times 10^3\text{J} + 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K} \times 6.811 \times 10^{-3}\text{mol} \\
&\quad \times (6 - 7.5) \\
&= -22.26\text{kJ}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r H_m &= \Delta_r U_m + RT\sum_B \nu_B(g) \\
&= -3.264 \times 10^6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} + 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K} \times (6 - 7.5) \\
&= -3.268 \times 10^3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

2.8.2　物质的标准态和标准摩尔反应焓

2.8.2.1　物质的标准态

化学反应体系一般是混合物,为避免同一物质的某热力学状态函数在不同反应体系中数值不同。这是由于不同反应体系组成不同,分子作用力不同,同一物质

的某一状态函数在不同反应体系中可能有不同数值。为此，热力学规定了一个公共的参考态——标准态(standard state)，以使同一物质在不同的化学反应中具有同一数值。

纯气体的标准态：温度为 T、压力为 p 的纯气体选取温度为 T，在标准压力 $p^\ominus$ 下，且具有理想气性质的该纯气体状态为标准态。

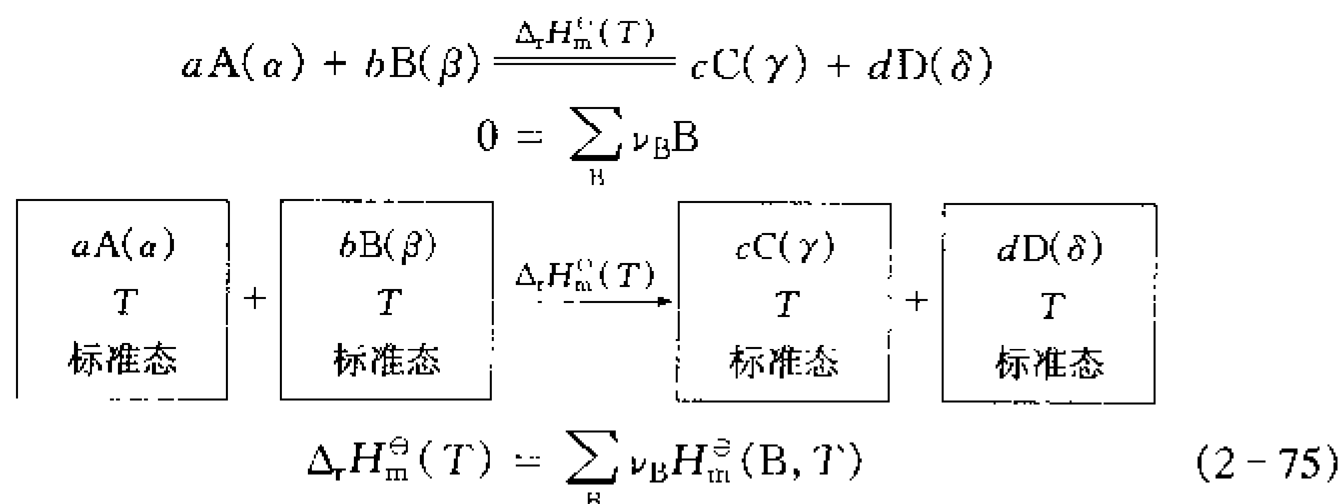
纯液体、纯固体的标准态：温度为 T，压力为 p 的纯液体、纯固体的标准态规定为 T、$p^\ominus$ 下的纯液体、纯固体状态。

标准态仅与物质特性及温度有关，压力已规定为 $p^\ominus$。$p^\ominus$ 的数值规定为 10^5Pa(过去规定为 101.325kPa)。1mol 物质 B 在标准态时所具有的焓值称为标准摩尔焓，以 $H_m^\ominus(B,T)$ 表示。$U_m^\ominus(B,T)$ 称为物质 B 的标准摩尔热力学能。

2.8.2.2　标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$

$$aA(\alpha)+bB(\beta)\xlongequal{\Delta_r H_m^\ominus(T)}cC(\gamma)+dD(\delta)$$

$$0=\sum_B \nu_B B$$



$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\sum_B \nu_B H_m^\ominus(B,T) \tag{2-75}$$

$\Delta_r H_m^\ominus(T)$(standard molar enthalpy of reaction) 的定义为，从各自单独处于温度为 T 的标准态下化学计量数摩尔的纯反应物，完全反应后生成各自单独处于温度也为 T 的标准态下化学计量数摩尔的纯产物的过程的焓变。即反应物和产物均处于标准态而且反应进度为 1mol 的过程的焓变。

2.8.3　规定焓

在热力学中，我们只能通过实验求算两个不同状态的热力学函数的变化值，而无法求得一定状态的热力学函数绝对值。于是人们规定热力学函数的零点，作为计算热力学函数的基线。在化学热力学中，人们规定稳定单质在 298.15K 标准态下的摩尔焓为零，即

$$H_m^\ominus(\text{稳定单质},298.15\text{K})=0 \tag{2-76}$$

必须强调指出，稳定纯单质的标准摩尔焓等于零，其温度必须是 298.15K，其他温度下稳定纯单质的标准摩尔焓不等于零。式(2-76)仅适用于稳定纯单质，而不适用于化合物，即化合物的 $H_m^\ominus(298.15\text{K})\neq 0$。

某种纯单质的固体有两种以上的晶态。例如，碳单质有石墨和金刚石两种晶

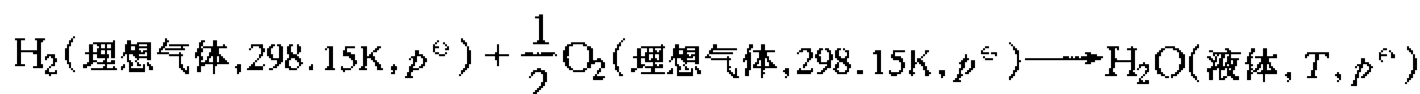
态。人们规定 298.15K 和 $p^\ominus$ 时最稳定的石墨 $H_m^\ominus$(石墨,298.15K) – 0,而金刚石的 $H_m^\ominus$(298.15K)≠0。稳定纯单质在任一温度 T 和 $p^\ominus$ 时规定焓可通过下式计算

$$H_m^\ominus(\text{稳定单质},T) = H_m^\ominus(\text{稳定单质},298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^{T} C_{p,m}^\ominus \mathrm{d}T = \int_{298.15\text{K}}^{T} C_{p,m}^\ominus \mathrm{d}T \tag{2-77}$$

在 298.15K 时化合物的标准摩尔焓等于该化合物在 298.15K 时标准摩尔生成焓。

$$H_m^\ominus(\text{B},298.15\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{B},298.15\text{K}) \tag{2-78}$$

我们定义纯物质在温度 298.15K 时的标准摩尔生成焓(standard molar enthalpy of formation)或标准生成热(standard molar heat of formation)为,从各自单独处于温度为 298.15K 的标准态下的相应稳定单质,生成单独处于温度也为 298.15K 的标准态下的 1mol 纯物质 B 的过程的焓变,用符号 $\Delta_f H_m^\ominus$(B,298.15K)表示。例如,液体水的 $\Delta_f H_m^\ominus$(H_2O,l,298.15K)是下列假想的恒温恒压过程的焓变:



$$H_2(\text{理想气体},298.15\text{K},p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(\text{理想气体},298.15\text{K},p^\ominus) \longrightarrow H_2O(\text{液体},T,p^\ominus)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,\text{l},298.15\text{K}) = H_m^\ominus(H_2O,\text{l},298.15\text{K}) - H_m^\ominus(H_2,298.15\text{K}) - \frac{1}{2}H_m^\ominus(O_2,298.15\text{K})$$

根据式(2–76)的规定,应有

$$H_m^\ominus(H_2,298.15\text{K}) = 0 = H_m^\ominus(O_2,298.15)$$

因此,应有

$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,\text{l},298.15\text{K}) = H_m^\ominus(H_2O,\text{l},298.15\text{K})$$

任一纯物质(化合物)均有类似于上式的等式。显然,任一稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus(T)$ 根据定义均应为零,而温度却是任意的,不只限于 298.15K。

因为焓 H 是状态函数,所以任一化合物在 25℃ 和 10^5Pa 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(298.15K)或标准摩尔焓 $H_m^\ominus$(298.15K)是下列诸过程的焓变之和:

(1) 若在 25℃ 和 10^5Pa 下的稳定纯单质是气体,则首先要计算出在 25℃ 和 10^5Pa 下的每一种相应的理想气体单质转变为 25℃ 和 10^5Pa 下的实际气体单质的焓变 ΔH_1。

(2) 实验测量出相应纯单质在恒温恒压 25℃ 和 10^5Pa 下混合过程的焓变 ΔH_2(即 Q_p)。

(3) 利用 $\Delta H = \int_1^2 C_p \mathrm{d}T + \int_1^2 (V - TV\alpha)\mathrm{d}p$,计算出将 25℃ 和 10^5Pa 的单质混合物转变为生成该化合物的反应条件 T 和 p 的单质混合物的焓变 ΔH_3。

(4) 实验测量从单质混合物在恒温 T 和恒压 p 下反应生成化合物的反应热 ΔH_4(即 Q_p)。

(5) 再利用 H 与 T 和 p 的关系式,将化合物在 T 和 p 下的 H 换算成在 25℃ 和 10^5Pa 下的 $H_m^\ominus$(298.15K)。如果化合物在在 25℃ 和 10^5Pa 下是气体,则还需要利用下式计算对理想气体的校正。

$$H_{m,id}^\ominus(T) - H_{m,r}^\ominus(T) = \int_0^{p^\ominus}(T\alpha V_m - V_m)dp$$

化合物在 25℃ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(298.15K)或标准摩尔焓 $H_m^\ominus$(298.15K)就是上述五个步骤的 ΔH 之和。在这五个步骤中,第四步的 ΔH_4 对 $\Delta_f H_m^\ominus$(298.15K)的贡献最大。在近似工作中,往往把在 25℃ 和 10^5Pa 下恒温恒压生成化合物的反应热当作化合物的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(298.15K)。(或许也由于这个原因,在某些物理化学教本中,将化合物的标准生成热定义为,由稳定单质在 25℃ 和 10^5Pa 下反应生成 1mol 化合物的反应热)但是必须注意,在一般热力学数据表中所列的纯物质(单质和化合物)的标准生成热数值,却是本书所介绍的定义的数值。

2.8.4 标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$(298.15K)的求算

2.8.4.1 由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓

化合物的标准摩尔生成热作为基础热数据可从手册上查到。根据式(2-78)、(2-75)可得

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15K) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15K) \qquad (2-79)$$

此式说明,在 298.15K 下任一反应的标准摩尔反应焓等于产物的标准摩尔生成焓之和减去反应物的标准摩尔生成焓之和。

2.8.4.2 标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(B,298.15K)

标准摩尔生成焓的数据只有一部分可由实验直接测定,相当数量的数据不能直接测定,特别是有机化合物的数据,需要通过其他实验数据间接计算得到。最常用的其他数据是标准摩尔燃烧焓。人们定义特质的标准燃烧焓(enthalpy of combustion)或称标准燃烧热(heat of combustion)为 1mol 物质与氧气在各自单独处于温度为 T 的标准态下,完全燃烧后生成各自单独处于温度也为 T 的标准态下的产物的焓变,用符号 $\Delta_c H_m^\ominus(B, T)$表示。作为基础热数据从手册上查到的是 298.15K 时的 $\Delta_c H_m^\ominus$(B,298.15K)。燃烧后的产物必须同时被指定,例如 C 变为 $CO_2(g)$,H 变为 $H_2O(l)$,N 变为 $N_2(g)$,S 变为 $H_2SO_4\cdot 115H_2O(l)$或变为 $SO_3(g)$,Cl 变为 HCl(aq),P 变为 $H_3PO_4(cr)$。对燃烧后的产物可有不同的指定,因此在使用

燃烧热数据时，应该注意数据表中的说明。上述这些被指定的燃烧产物不一定都是实际燃烧过程的产物，它们是人为地规定的，目的是为了在计算时有一个基准。

2.8.4.3 从标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓

由物质的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\ominus}(B, 298.15K)$ 求任一反应在同温度下的标准摩尔焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15K)$ 的依据，仍然是利用状态函数的特点，通式如下：

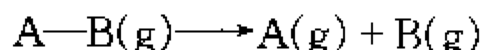
$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15K) = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^{\ominus}(B, 298.15K) \qquad (2-80)$$

即标准摩尔反应焓等于反应物的标准摩尔燃烧焓之和减产物的标准摩尔燃烧焓之和。

2.8.4.4 平均键焓

化学反应实质上是反应物的原子或原子团重排组合成产物，是一个旧化学键的断开和新化学键形成的过程。因此，化学反应的热效应从本质上说，就是这些化学键在断开和形成过程中所引起的能量变化(断开化学键需要供给能量，形成化学键释放出能量)。如果我们知道各种化学键的强度(bond strength)，就能估算化合物的生成热。

考虑一个反应，它是气态分子AB离解成原子A和原子B的离解反应，也是原子A和原子B之间的A—B键的断开过程：



$$A—B(g) \longrightarrow A(g) + B(g)$$

此反应的热效应反映了A—B键的强度。关于键强度的量度有不同的名称和定义。在热化学中，采用键焓(bond enthalpy)来表示键强度，用符号 $\Delta H^{\ominus}$ 表示。它是将孤立的气态分子(例如AB)断开成两个孤立的气态"碎片"(fragment)(例如，原子A和原子B)("碎片"也可以是原子团，例如 $C_2H_6 \longrightarrow CH_3 + CH_3$ 或 $H_2O \longrightarrow H + OH$ 等)所引起的焓变。这里应该注意"孤立"一词，意指粒子彼此处于无限远，没有相互作用。在热力学中，为了便于比较，各物种(原子、分子、原子团等)均处于其25℃的标准态(即25℃、100kPa的理想气体)。在结构化学中，采用键的离解能(或键能——在有的书上指平均离解能而言)(dissociation energy of bond or bond energy)来表示键强度，它是上述离解反应的内能变化，用符号 $\Delta U^{\ominus}$ 表示。$\Delta H^{\ominus}$ 与 $\Delta U^{\ominus}$ 的关系为 $\Delta H_T^{\ominus} = \Delta U_T^{\ominus} + \Delta\nu RT$。

应该强调指出，对于某一个化学键来说，其键焓或离解能的数值，与它所处的给定化合物分子中的指定位置有关。例如，对于 CH_4 分子来说，有下列四个不同离解过程的C—H键的键焓值：



(1) $CH_4(气) \longrightarrow CH_3(气) + H(气) \quad \Delta H_m^{\ominus}(298.15K) = 430kJ/mol$



(2) $CH_3(气) \longrightarrow CH_2(气) + H(气) \quad \Delta H_m^{\ominus}(298.15K) = 473kJ/mol$



(3) CH_2(气)⟶CH(气)+H(气)　$\Delta H_m^{\ominus}(298.15K)=422kJ/mol$



(4) CH(气)⟶C(气)+H(气)　$\Delta H_m^{\ominus}(298.15K)=339kJ/mol$

上列四个不同离解过程的 C—H 键的键焓值之所以彼此不同，是由于每一个离解过程发生后，留下的多原子“碎片”(原子团)重新进行电子结构的排布，这就使键不同于原始分子中的键。在结构化学计算中需要某一个具体键的离解能的数值。CH_4 分子是由一个碳原子和四个氢分子组合成的，其中四个 C—H 键是等同的。因此，可以取上列四个不同键焓值的平均值，即 $\frac{1}{4}(430+473+422+339)=416$ kJ/mol，称为平均键焓。C—H 键的平均键焓的数值在不同的碳氢化合物中也是略有差别的。因此，对许多碳氢化合物的数值取平均值，此平均键焓值对某一个化合物来说，只是一个近似值。某些化学键的平均键焓和键能值列于表 2-1 中。

表 2-1　某些化学键的平均键能和键焓*

化学键	$\Delta U_m^{\ominus}(298.15K)/(kJ/mol)$	$\Delta H_m^{\ominus}(298.15K)/(kJ/mol)$
H—H	432.0	435.9
C—C	337	342
C═C	607	613
C≡C	828	845
N—N	155	85
N≡N(在 N_2 中)	941.7	945.4
O—O	142	139
O═O(在 O_2 中)	493.6	498.3
F—F(在 F_2 中)	154.8	158.0
Cl—Cl(在 Cl_2 中)	239.7	243.3
Br—Br(在 Br_2 中)	190.2	192.9
I—I(在 I_2 中)	149.0	151.2
C—H	411	416
N—H	386	354
O—H	458	463
F—H(在 HF 中)	565	568.2
Cl—H(在 HCl 中)	428.0	432.0
Br—H(在 HBr 中)	362.3	366.1
I—H(在 HI 中)	204.6	298.3
Si—H	318	326
S—H	304	339
C—O		343
C═O		707
C—N		293
C≡N		379
C—Cl	326	328

* 摘自 Berry-Rice-Ross: Physical Chemistry, p 564 (1980)

2.8.4.5　从平均键焓计算标准摩尔反应焓

利用化学键的平均键焓，可按下式求算只含气态物质的化学反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$(298.15K)

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\text{K}) = \sum_B |\nu_B| \Delta_{at} H_m^{\ominus}(\text{气态反应物}) - \sum_B \nu_B \Delta_{at} H_m^{\ominus}(\text{气态产物}) \quad (2-81)$$

式中 $\Delta_{at} H_m^{\ominus}$(气态化合物)是气态化合物转变成气态单原子的过程(即气态化合物的标准原子化过程)的焓变，它是该化合物中所有化学键的平均键焓之和。

2.8.5　反应热与温度的关系

2.8.5.1　基尔霍夫(Kirchhoff)定律

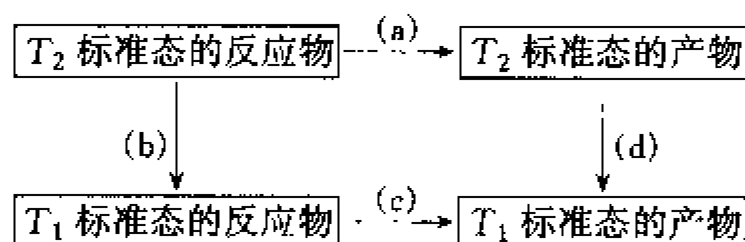
已知温度 T_1 时的某一反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T_1)$，欲求温度 T_2 时的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2)$，可将式(2-75)对 T 微分得

$$\frac{d\Delta_r H_m^{\ominus}}{dT} = \sum_B \nu_B \frac{dH_m^{\ominus}}{dT} = \sum_B \nu_B C_{p,m}^{\ominus}(B) \equiv \Delta C_p^{\ominus}$$

式中 $C_{p,m}^{\ominus}(B)$是物质 B 在温度 T 的标准态的恒压摩尔热容；$\Delta C_p^{\ominus}$ 是产物的标准恒压热容之和减去反应物的标准恒压热容之和。积分得

$$\Delta_a H_m^{\ominus}(T_2) - \Delta_r H_m^{\ominus}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\ominus} dT \quad (2-82)$$

式(2-81)及(2-82)就是 Kirchhoff 定律。



由上图可知，在 T_2 时由反应物变为产物，可由途径(a)来完成，也可由途径(b)+(c)+(d)来完成。因为焓是状态函数，其改变值与途径无关，故

$$\Delta H_a^{\ominus} = \Delta H_b^{\ominus} + \Delta H_c^{\ominus} + \Delta H_d^{\ominus}$$

式中 $\Delta H_b^{\ominus}$ 和 $\Delta H_d^{\ominus}$ 可由 $\Delta H^{\ominus} = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\ominus}(T) dT$ 求出。若知道 $\Delta H_c^{\ominus}$，即 $\Delta H_m^{\ominus}(T_1)$，则可利用上式求出 $\Delta H_a^{\ominus}$，即 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2)$。这就证明式(2-82)是正确的。

欲利用式(2-82)，必须知道 $C_{p,m}^{\ominus}$与 T 的具体函数关系。一般在一定温度变化范围内，具有如下函数关系式：

$$C_{p,m}^{\ominus}=a+bT+cT^2$$

式中 a、b、c 均为经验常数，与物质的种类和温度有关。例如，在低压 101 325Pa 下，O_2、CO 和 CO_2 的标准恒压摩尔热容在 300～1 500K 之间的 a、b、c 常数如下表所列，表中 a、b、c 的单位分别为 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$、$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$、$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}$。

物　质	a	$b\times10^3$	$c\times10^7$
O_2	25.35	13.61	−42.56
CO	26.54	7.68	−11.72
CO_2	26.76	42.65	−147.83

由热力学函数表查得，O_2、CO 和 CO_2 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15K)$ 分别为 0、−110 524.54 和 −393 509.38$J\cdot mol^{-1}$。因此下列反应：



$$2CO+O_2 = 2CO_2$$

的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15K)$ 是

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15K)=2(-393\ 509.38J\cdot mol^{-1})-2(-110\ 524.54J\cdot mol^{-1})-0$$
$$=-565\ 969.68J\cdot mol^{-1}$$

将 $\Delta C_p^{\ominus}$ 代入式(2－82)，并积分得

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2)-\Delta_r H_m^{\ominus}(T_1)=\Delta a(T_2-T_1)+\frac{1}{2}\Delta b(T_2^2-T_1^2)+\frac{1}{3}\Delta c(T_2^3-T_1^3)$$

$$\Delta a=2a(CO_2)-2a(CO)-a(O_2)$$
$$=(2\times26.76-2\times26.54-25.35)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$=-24.91J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$\Delta b=56.320\times10^{-3}J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$$
$$\Delta c=-229.672\times10^{-7}J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}$$

令 $T_1=298.15K$，则

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2)=-565\ 969.68J\cdot mol^{-1}-24.91J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}(T_2-298.15K)$$
$$+\frac{1}{2}\times56.320\times10^{-3}J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}[T_2^2-(298.15K)^2]$$
$$-\frac{1}{3}\times229.672\times10^{-7}J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}[T_2^3-(298.15K)^3]$$

若 $T_2=1\ 000K$，则

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(1\ 000K)=-565\ 350.44J/mol$$

由上例可知，从热力学函数表中查得任一反应体系中物质 B 的标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^{\ominus}(B,298.15K)$ 和标准恒压摩尔热容 $C_{p,m}^{\ominus}(B,T)$ 的数值，就可利用式(2－79)

和式(2-82),求算该反应在任一温度的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$。应强调指出,用式(2-82),由 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\text{K})$ 求 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$时,在 298.15K 至 T 温度范围内,没有相变化。若有相变化,则在相变点积分要断开,同时还要加相变热。

2.8.5.2　非恒温过程 Q_p 的计算

实际应用中,常遇到的是体系进行反应后温度将升高或降低,还有工业与国防上需要某种物质在某些特定条件下(如绝热、恒压)燃烧能达到的最高火焰温度,或者爆炸反应所能达到的最高温度和最高压力等数据,这些均属于非恒温过程化学反应热的计算。

解决非恒温过程的化学反应热计算最根本的方法就是利用状态函数的特点,即始、终状态决定后,状态函数变化值只取决于始、终态,而与所经历途径无关。

2.8.5.3　反应体系最高反应温度或最高压力的计算

反应体系的最高反应温度或是物质燃烧的最高温度,通常是在绝热条件下某物质完全氧化时产物所能达到的温度,即达到最高燃烧温度。只有反应体系绝热,反应所释放出的能量才能全部用来升高产物温度。由于反应在恒压、$W'=0$、绝热条件下进行,故有

$$Q_p=\Delta H=0$$

若反应是在一绝热密封容器中进行,即反应在绝热、恒容条件下进行时,因体系的温度、压力升高而可能发生爆炸。在发生爆炸瞬间所产生的压力以及对应的温度称为爆炸反应达到的最高压力和最高温度。在 $W'=0$、绝热、恒容条件下进行反应,有

$$Q_V=\Delta U=0$$

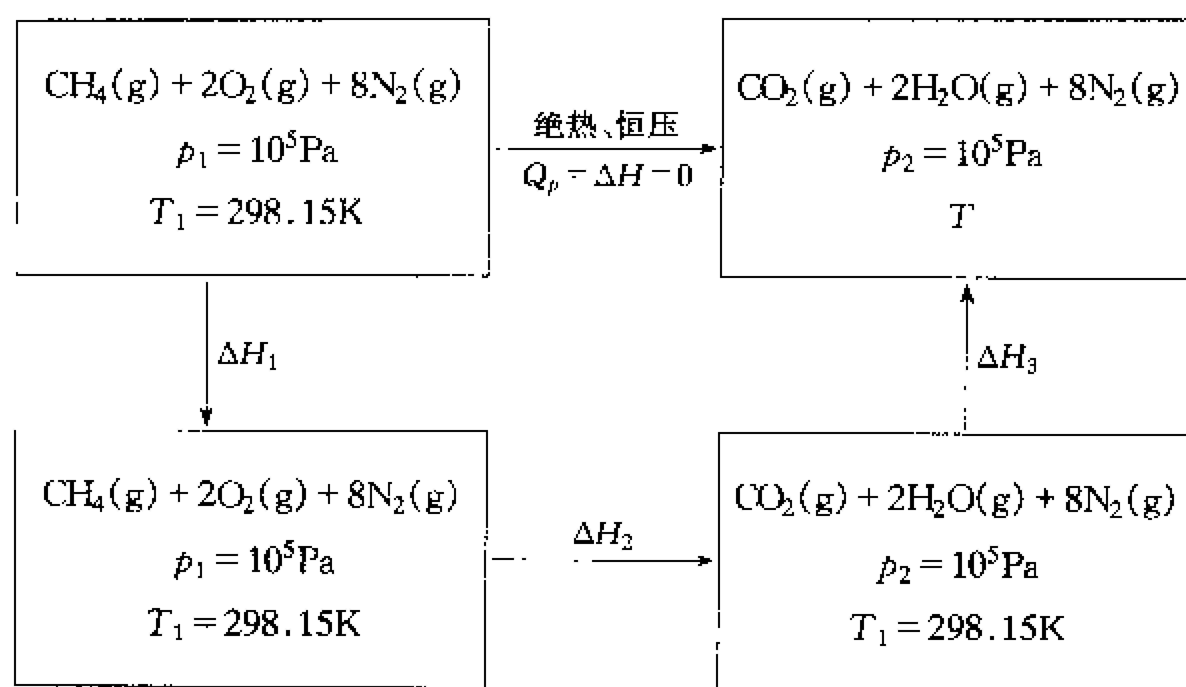
解决这两类问题所采用的原则与 2.8.5.2 完全相同。

例 2-4　在一绝热的带活塞气缸中放有 25℃的 1mol $CH_4(g)$与空气[$O_2(g)$:$N_2(g)$=1:4],在恒定 10^5Pa 压力下进行反应并认为反应进行完全,求反应产物的最高温度。

解　反应在恒压、绝热条件下进行

$$Q_p=\Delta H=0$$

$CH_4(g)$会按化学计量比与空气中的氧完全反应。设反应产物达到的最高温度为 T,参加反应的气体均近似当作理想气体。在始、末态之间设计两条反应途径。



$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3=0$$

$$\Delta H_1=0$$

$$\begin{aligned}\Delta H_2&=\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15K)=\sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B,298.15K)\\&=\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g,298.15K)+2\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g,298.15K)\\&\quad-\Delta_f H_m^{\ominus}(CH_4,g,298.15K)\\&=(-393.51kJ\cdot mol^{-1})+2(-241.82kJ\cdot mol^{-1})-(-74.81kJ\cdot mol^{-1})\\&=-802.34kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_3&=[C_{p,m}(CO_2,g)+2C_{p,m}(H_2O,g)+8C_{p,m}(N,g)](T-298.15K)\\&=(49.96J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}+2\times 41.84J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\\&\quad+8\times 31.38J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})\cdot(T-298.15K)\\&=384.68J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}(T-298.15K)\end{aligned}$$

因 $\Delta H_2+\Delta H_3=0$

$$-802\ 340J\cdot mol^{-1}+384.68J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}(T-298.15K)=0$$

$$T=\frac{802\ 340J\cdot mol^{-1}}{384.68J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}+298.15K=2\ 383.88K$$

习　题

2-1　1mol 理想气体在 0℃ 时由始态 20×10^5Pa 恒温反抗 10^5Pa 恒定外压达到平衡末态，试计算气体所做的体积功。

〔答案:2.156kJ〕

2-2　在 10^5Pa 下，金属与酸发生化学反应，产生 35L 氢气，试计算此过程的体积功。

2-3　1mol 理想气体，始态体积 $V_1=25L$，末态体积 $V_2=100L$，在恒温 100℃ 下分别经历下列四个恒温途径：(1)向真空膨胀；(2)在外压恒定在气体末态压力下膨胀至末态；(3)先在外压恒定为气体体积等于 50L 时的气体平衡压力下膨胀至中间态，然后再在外压恒定为气体体积等于 100L 时的气体平衡压力下膨胀至末态；(4)恒温可逆膨胀。试计算上列各个恒温途径的体积功。

〔答案：(1)0，(2) -2 326.8J，(3) -3 102.4J，(4) -4 300.8J〕

2-4　一电热丝浸于绝热容器内的已沸腾的液态苯中，此电热丝的电阻为 50Ω，通以 1.34A 电流，经 5 分 37 秒后，液态苯气化掉 78.1g。试求气化 1mol 液态苯所需吸收的热量。

〔答案：30.256kJ〕

2-5　试计算 10^5Pa、100℃ 的 1mol 水蒸气恒压加热至 10^5Pa、400℃ 所需吸收的热量。水蒸气的 $C_{p,m}$ 与 T 的函数关系式为

$$C_{p,m}/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}})=30.00+10.71\times10^{-3}T/\mathrm{K}+0.34\times10^5(T/\mathrm{K})^{-2}$$

〔答案：10 719.4J〕

2-6　实验测得 MnO_2 在 298～780K 温度范围内恒压吸热与温度的关系为

$$Q_p/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}})=69.45T/\mathrm{K}+5.10\times10^{-2}(T/\mathrm{K})^2+\frac{1\ 623\ 392}{T/\mathrm{K}}-26\ 568.4$$

试求 MnO_2 在此温度范围内的 C_p 与 T 的关系式。

2-7　某高压容器的容积为 20L，其中含有氢气，在 17℃ 时压力为 1.2×10^5Pa。若对此容器加热，使内部氢气压力升高至 6×10^5Pa，则此时氢气的温度为多少 K？需供热多少？已知 H_2 的 $C_{V,m}=20.92\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，并假定氢气为理想气体，且容器的体积不变。

〔答案：1 450K；24 475.95J〕

2-8　1mol 理想气体，始态压力为 p、体积为 V、温度为 T，连续依次作下列三个过程：(1)恒压加热，使气体温度升高 1K；(2)恒温可逆压缩至原始体积；(3)恒容冷却，使气体温度降低 1K。试用表格形式，分别列出各过程的始态、末态的压力、体积和温度，以及 Q，W，ΔU 和 ΔH。利用本题的结果，证明理想气体的 $C_{p,m}-C_{V,m}=R$。

2-9　某高压容器中含有未知气体，可能是氮气或氩气。在 25℃ 时，取出一些样品气体，从 5L 绝热可逆膨胀至 6L，气体温度降低了 21℃。试问能否判断容器中是何种气体？假定单原子分子气体的 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$，双原子分子气体的 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$。

〔答案：氮气〕

2-10　20g 乙醇在其正常沸点时气化为气体。已知乙醇的正常气化热为 857.72J/g，乙醇蒸气的比容为 607mL/g。试求此过程的 Q，W，ΔU 和 ΔH(液体乙醇的体积可忽略不计)。

〔答案：$Q_p=17\ 154.4$J，$W=-1\ 229.26$J，$\Delta U=15\ 924.3$J，$\Delta H=17\ 154.4$J〕

2-11　1mol 单原子分子理想气体的始态为 0℃ 和 22.4L，末态为 273℃ 和 11.2L，分别经历下列两个过程：(1)先经历恒压，再经历恒容过程达到上述末态；(2)先经历恒温可逆，再经历恒压过程达到上述末态。试分别计算(1)和(2)过程的 Q，W，ΔU 和 ΔH，并说明 Q 和 W 是途径函数，U 和 H 是状态函数。

〔答案：(1) $Q=2\ 269.72$J，$W=1\ 134.86$J，$\Delta U=3\ 404.58$J，$\Delta H=5\ 674.31$J；
(2) $Q=2\ 527.80$J，$W=876.8$J，$\Delta U=3\ 404.58$J，$\Delta H=5\ 674.31$J〕

2-12 将100℃，0.5×10^5Pa的水蒸气100L恒温可逆压缩10^5Pa(此时仍为水蒸气)，再继续在10^5Pa下部分液化到体积为10L为止(此时气液平衡共存)。试计算此过程的Q，W、ΔU和ΔH。假定凝结水的体积可忽略不计，水蒸气可视作理想气体。已知水的气化热为$2\ 259.36\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$。

〔答案：$Q=-56.69$kJ，$W=7\ 564.66$J，$\Delta U=-49.1$kJ，$\Delta H=-53.174$kJ〕

2-13 (1) 1g水在100℃和10^5Pa下气化为水蒸气(假设为理想气体)吸热2 259.36J，求此过程的Q、W、ΔU和ΔH；(2)将100℃和10^5Pa的1g水在恒定外压0.5×10^5Pa下恒温气化为水蒸气，然后将此水蒸气慢慢加压变为100℃和10^5Pa的水蒸气，求此过程的Q、W、ΔU和ΔH；(3)将100℃和10^5Pa的1g水突然放到恒温100℃的真空箱中，水蒸气立即充满整个真空箱，测得其压力为10^5Pa，求此过程的Q、W、ΔU和ΔH。

〔答案：(1)$Q_p=2\ 259.36$J，$W=-172.3$J，$\Delta U=2\ 087.2$J，$\Delta H=2\ 259.36$J；

(2)$Q=2\ 139.99$J，$W=-52.9$J，$\Delta U=2\ 087.2$J，$\Delta H=2\ 259.4$J；

(3)$Q=2\ 087.2$J，$W=0$，$\Delta U=2\ 087.2$J，$\Delta H-2\ 259.36$J〕

2-14 1mol氧气始态为200℃和20L，绝热不可逆膨胀反抗恒定外压10^5Pa至内外压力相等。计算此过程的体积功。假定氧气为理想气体。

〔答案：1 251.4J〕

2-15 在0℃时将10g铜的压力从10^5Pa升至$1\ 000\times10^5$Pa，试问需做多少功？铜的密度是$8.93\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，其恒温压缩系数$\kappa$为$0.77\times10^{-5}\text{N}^{-1}\text{cm}^2$，铜的体积在铜的压力变化时可视作不变。

〔答案：3.98J〕

2-16 1mol理想气体经绝热可逆膨胀至其体积增加一倍，而其温度从298.15K降至248.44K。试求此理想气体的$C_{V,\text{m}}$值。

〔答案：$31.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

2-17 1mol单原子分子理想气体其始态为，2×10^5Pa和25℃，现分别经历下列三种过程均使其体积增大至原体积的两倍：(1)恒温可逆膨胀；(2)绝热可逆膨胀；(3)沿可逆途径$p=0.1C_{V,\text{m}}+b$膨胀，式中b是常数，p用10^5Pa，$C_{V,\text{m}}$用$\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$为单位。试计算每种过程的末态压力，以及$Q$、$W$和$\Delta U$，并画出每种过程的$p\sim V$图。

〔答案：(1)$p_2=10^5$Pa，$Q=-W=1.72$kJ，$\Delta U=0$；

(2)$p_2=63\ 830.75$Pa，$Q=0$，$W=\Delta U=-1.37$kJ；

(3)$p_2=326\ 590.7$Pa，$Q=11.50$kJ，$W=-3.24$kJ，$\Delta U=8.26$kJ〕

2-18 1mol单原子分子理想气体分别经历下列两种过程：(1)从始态10×10^5Pa和2L恒温可逆膨胀至末态压力为5×10^5Pa；(2)从相同始态绝热可逆膨胀至相同末态压力5×10^5Pa。(a)计算上列两过程的Q、W、ΔU和ΔH；(b)画出每一过程的$p\sim V$图；(c)现在有一个第三种过程，它在$p\sim V$图上呈水平直线，气体经历第二种过程后，再经历第三种过程可达到与第一种过程相同的末态，请问第三种过程是何种过程？

〔答案：(1) $\Delta U=\Delta H=0$，$Q=-W=1\ 404.66$J；

(2) $Q=0$，$W=-737.1$J，$\Delta U=-737.1$J，$\Delta H=-1\ 228.6$J〕

2-19 1mol单原子分子理想气体，始态为0℃和10^5Pa(标准状况)，现沿$pT=$常数的途径

可逆压缩至 2×10^5Pa。(1) 试计算气体的末态温度和体积,此过程的 Q、W、ΔU 和 ΔH;(2) 画出此过程的 $p\sim V$ 图。

〔答案:$T_2 \doteq 136$K, $V_2 = 5.58$L, $Q = -3\ 974.2$J, $W = 2\ 270.97$J, $\Delta U = -1\ 703.23$J, $\Delta H = -2\ 838.7$J〕

2-20　空气在25℃左右和 $0\sim50\times10^5$Pa 范围内的 $\mu_{J\text{-}T}$ 是 0.2℃/10^5Pa。试计算 58g 空气在 25℃和 50×10^5Pa 下经历节流膨胀后至 10^5Pa 的最后温度。

〔答案:15℃〕

2-21　某一单原子固体的状态方程式为

$$pV + nG = BU$$

式中 G 是只与摩尔体积($V_m \equiv V/n$)有关的函数,B 是常数。试证明

$$B = \frac{\alpha V}{\kappa C_V}$$

式中 α 是恒压热膨胀系数,κ 是恒温压缩系数。

2-22　导出下式:

$$\mu_{J\text{-}T} = -\left(\frac{V}{C_p}\right)(\kappa C_V \mu_J - \kappa p + 1)$$

$\left(\text{提示:先取 } H = U + pV \text{ 的} \left(\frac{\partial}{\partial_p}\right)_T\text{。}\right)$

2-23　导出下式:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \alpha V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

2-24　导出下式:

$$C_p - C_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]$$

2-25　导出下列 van der Waals 气体的 α 和 κ 的表示式,并证明

$R\kappa = \alpha(V_m - b_0)$:

$\alpha = RV^2(V - b_0)/[RTV^3 - 2a_0(V - b_0)^3]$

$\kappa = V^2(V - b)^2/[RV^4 - 2a_0(V - b^0)^2]$

2-26　导出下式:

(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$

(2) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$

2-27　van der Waals 气体的 $\mu_{J\text{-}T}$ 可用下式表示:

$$\mu_{J\text{-}T} = [(2a_0/RT) - b_0]/C_{p,m}$$

氮气的 a_0 和 b_0 值已由(29)题给出,其正常沸点为 −196℃, $C_{p,m} = 20.92\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。如果氮气经一次节流膨胀后其温度从 25℃降至其正常沸点(最终压力为 10^5Pa),则试问其原始压力为多少? 如果是氨(正常沸点为 −34℃, $C_{V,m} = 35.564\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}$, $a_0 = 4.17\text{dm}^6\times10^5\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-2}$,

$b_0=0.037\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-1}$)，则其原始压力为多少？

〔答案：氮气为 337×10^5Pa，氨为 61.7×10^5Pa〕

2－28　定义：

恒压热膨胀系数 $\alpha\equiv\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$；

恒温压缩系数 $\kappa\equiv-\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$；

恒容压力系数 $\beta\equiv\dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$。

(1) 求证理想气体的 $(\alpha+\kappa)\beta=\dfrac{2}{Tp}$；

(2) 证明 $\alpha=\beta\kappa p$；

(3) 证明 $\alpha=-\dfrac{1}{\rho}\left(\dfrac{\partial\rho}{\partial T}\right)_p$（$\rho$ 为密度）。

2－29　试导出 van der Waals 气体的 α 和 κ 的表达式。

2－30　在 150℃和 10^5Pa 下，将 1mol NH_3 等温压缩到体积等于 10L，求最少需做功多少？

(1) 假定是理想气体；

(2) 假定是 van der Waals 气体。

〔答案：(1) 4 379J；(2) 4 350J〕

2－31　10mol 理想气体，压力为 10×10^5Pa，温度为 27℃，分别求出恒温下下列过程的功：

(1) 在 10^5Pa 空气中，体积胀大 1L；

(2) 在 10^5Pa 空气中，膨胀到气体的压力也为 10^5Pa；

(3) 恒温可逆膨胀到气体的压力为 10^5Pa。

〔答案：(1) 101.3J；(2) 22.45kJ；(3) 57.43kJ〕

2－32　指出下列说法是否正确，并阐述理由：

(1) 一杯水与一桶水蒸气，通过透热壁接触达到热平衡，由于气体分子热运动比液体分子热运动剧烈，所以水蒸气的温度比液体水的温度高。

(2) 高温物体包含的热比低温物体的要多，因此热从高温物体自动流向低温物体。

(3) 1mol H_2O(液)与 1mol H_2O(气)处于气液两相平衡时，两相的温度和压力都相等。由于两相都是纯物质，各相的状态都可用 T、p、n 描述，今知两相的这三个量均相同，故两相的体积也一定相同，而且 $\Delta U=0$，$\Delta H=0$。

(4) 在恒压下用酒精灯加热某物质，使其温度由 T_1 上升到 T_2，则该物质吸的热量为：

$$Q=\int_{T_2}^{T_1}C_p\mathrm{d}T$$

在此条件下应存在 $\Delta H=Q_p$ 的关系。

(5) $\mathrm{d}U=\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V+\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_V\mathrm{d}T$，由于 $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_V=C_V$，故 $\mathrm{d}U=\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V+C_V\mathrm{d}T$。又因为 $C_V\mathrm{d}T=\delta Q$，前式又可写作 $\mathrm{d}U=\delta Q+\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$，将此式与 $\mathrm{d}U=\delta Q-p\mathrm{d}V$ 比较，则应有 $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T=-p$，这个结论是错误的，试说明原因。

(6) 一个绝热气缸带有一个理想的无摩擦、无质量的绝热活塞，缸内装有理想气体，缸内壁绕有电炉丝。当通电时，气体就慢慢膨胀。因为是一个恒压过程，$Q_p=\Delta H$，又因为是绝热体系 $Q_p=0$，所以 $\Delta H=0$。这个结论错误在哪里？如何正确计算 ΔH？

2-33　1mol 单原子理想气体，始态为 2×10^5Pa 11.2L，经 $pT=$常数的可逆过程，压缩到末态为 4×10^5Pa。已知 $C_{V,m}=(3/2)R$。试求算末态的 T 和 V，过程的 W、ΔU 和 ΔH。

〔答案：136.6K，2.8L，2 262.4J，－1 702.7J，－2 837.9J〕

2-34　氮气由 0℃，5×10^5Pa、10L，(1) 经过一个绝热可逆过程膨胀到 10^5Pa；(2) 反抗恒定外压为 10^5Pa，绝热膨胀到 10^5Pa。分别计算上述两过程的 Q、W、ΔU 和 ΔH。计算结果说明了什么？

〔答案：(1) $Q=0$，$W=-4\ 668.7$J，$\Delta U=-4\ 668.7$J，$\Delta H=-6\ 536.23$J；
(2) $Q=0$，$W=-2\ 895$J，$\Delta U=-2\ 895$J，$\Delta H=-4\ 053$J〕

2-35　在 10^5Pa 下，把一个极微小的冰粒投入 100g －5℃ 的过冷水中，结果使体系的温度变为 0℃，并有一定量的水凝结成冰。由于过程进行很快，可以看作是绝热过程。已知冰的熔解热为 333.5kJ·kg^{-1}，在 －5～0℃ 之间水的比热容为 4.21kJ·K^{-1}kg^{-1}。

(1) 写出体系物态的变化，并求出 ΔH；

(2) 求算析出多少克冰。

〔答案：0；6.312g〕

2-36　(1) 在空气中有一个真空绝热箱，其体积为 V_0。今在箱上刺一小孔，空气就会慢慢流入箱中。箱外空气的温度和压力分别为 T_0 和 p。假设空气为理想气体，再将它的热容近似当作常数。试证明当箱内外压力相等时，箱内空气的温度为

$$T=\gamma T_0$$

式中 $\gamma\equiv C_p/C_V$，并求出流入箱内空气的物质的量 n。

(2) 如果原来箱中已有 n_0 的空气，其温度也为 T_0，但压力 $p_0<p$。试证明当箱内外压力相等时，箱内空气的温度为

$$T=\left(\frac{n_0+n'\gamma}{n_0+n'}\right)T_0$$

式中 n' 为流入箱内空气的物质的量，并导出计算 n' 的公式。

2-37　(1) 利用热力学函数中的标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$(298.15K) 数据，计算下列反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$(298.15K)：


a) $Fe_2O_3(s)+CO(g)=\!=\!=CO_2(g)+2FeO(s)$


b) $2H_2S(g)+SO_2(g)=\!=\!=3S(s)+2H_2O(g)$


c) $2Fe_2O_3(s)+3C$(石墨)$=\!=\!=4Fe(s)+3CO_2(g)$


d) $C_2H_4(g)+H_2(g)=\!=\!=C_2H_6(g)$

(2) 利用物质的标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$(298.15K) 数据，计算下列反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$(298.15K)：


a) $3C_2H_2(g)=\!=\!=C_6H_6(l)$


b) $C_2H_4(g)+H_2(g)=\!=\!=C_2H_6(g)$


c) $C_4H_{10}(g)=\!=\!=C_4H_4+2H_2(g)$

2-38 萘($C_{10}H_8$)的 $\Delta_c H_m^\ominus(298.15K)$ 为 $-5\ 154.69kJ\cdot mol^{-1}$，试求萘的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$。

〔答案：$76.32kJ\cdot mol^{-1}$〕

2-39 $CS_2(l)$ 在25℃时燃烧成 $CO_2(g)$ 和 $SO_2(g)$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus(298.15K)$ 为 $-1076.96kJ\cdot mol^{-1}$。试求 $CS_2(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$。

2-40 已知下列反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)$：


(1) $Fe_2O_3(s)+3C(石墨)=2Fe(s)+3CO(g)$ $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)=489.53kJ\cdot mol^{-1}$


(2) $FeO(s)+C(石墨)=Fe(s)+CO(g)$ $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)=154.81kJ\cdot mol^{-1}$


(3) $2CO(g)+O_2(g)=2CO_2(g)$ $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)=-564.84kJ\cdot mol^{-1}$

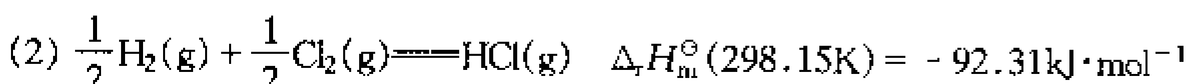

(4) $C(石墨)+O_2(g)=CO_2(g)$ $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)=-393.30kJ\cdot mol^{-1}$

试计算 $FeO(s)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$

〔答案：$-265.69kJ\cdot mol^{-1}$〕

2-41 根据下列反应的标准摩尔反应热，求算 $AgCl(s)$ 的标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$：


(1) $Ag_2O(s)+2HCl(g)=2AgCl(s)+H_2O(l)$ $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)=-324.9kJ\cdot mol^{-1}$


(2) $\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=HCl(g)$ $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)=-92.31kJ\cdot mol^{-1}$


(3) $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$ $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)=-127.13kJ\cdot mol^{-1}$

2-42 已知环丙烷、石墨和氢的标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus(298.15K)$ 分别为 $-2\ 092$、-393.8 和 $-285.84kJ\cdot mol^{-1}$；丙烯(g)的标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$ 为 $20.5kJ\cdot mol^{-1}$。试求算：

(1) 环丙烷的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$；

(2) 环丙烷异构化变成丙烯的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)$。

2-43 已知下列物质的热力学数据

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)/kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta_c H_m^\ominus(298.15K)/kJ\cdot mol^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
石墨		-393.51	$17.15+4.27\times10^{-3}T$
$H_2(g)$		-285.84	$26.88+4.347\times10^{-3}T$
$C_6H_6(g)$	82.93		81.67
$C_6H_6(l)$		-3267.6	163.7

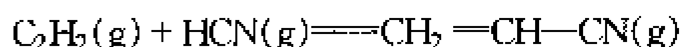
液态苯的正常沸点为80.1℃。

(1) 计算在26℃和 10^5Pa 下1mol液态苯变为1mol气态苯的 $\Delta_{vap}H_m^\ominus(298.15K)$；

(2) 计算 $1molC_6H_6(l,80.1℃,10^5Pa)$ 在外压为 10^5Pa 下气化为 $1molC_6H_6(g,80.1℃,10^5Pa)$ 这一过程的 Q、W、ΔU 和 ΔH。

〔答案：(1)$33.91kJ\cdot mol^{-1}$；(2)$W=-2.93kJ$，$Q=\Delta H=29.39kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta U=26.46kJ\cdot mol$〕

2-44 已知丙烯腈、石墨和氢气的标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus(298.15K)$ 分别为 $-1\ 760.71$、-393.51 和 $-285.85kJ\cdot mol^{-1}$；$HCN(g)$ 和 $C_2H_2(g)$ 的标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$ 分别为 129.70 和 $226.73kJ\cdot mol^{-1}$、丙烯腈的正常凝固点为 -82℃，正常沸点为78.5℃，标准摩尔气化热 $\Delta_{vap}H_m^\ominus(298.15K)$ 为 $32.84kJ\cdot mol^{-1}$。试求算下列反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)$：



$$C_2H_2(g) + HCN(g) \longrightarrow CH_2=CH—CN(g)$$

〔答案：$-172.17J\cdot mol^{-1}$〕

2-45　已知下列反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus(291.15K)$ 为 $-49.45kJ\cdot mol^{-1}$：



$$H_2(g) + I_2(s) \longrightarrow 2HI(g)$$

$I_2(s)$在熔点 113.5℃的标准摩尔熔化热为 $16.74kJ\cdot mol^{-1}$，$I_2(l)$在沸点 184.3℃的标准摩尔气化热为 $42.68kJ\cdot mol^{-1}$，$I_2(s)$在 18～113.5℃间的平均标准恒压摩尔热容为 $55.65J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$I_2(l)$在 113.5～184.3℃间的平均标准恒压摩尔热容为 $62.76J\cdot mol^{-1}K^{-1}$。求算上列生成 HI(g)反应的 200℃标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus(473.15K)$。

〔答案：$-112.82kJ\cdot mol^{-1}$〕

2-46　已知下列物质的标准恒压摩尔热容如下：

$$C_{p,m}^\ominus(CH_4,g)/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} = 31.38 + 2.09\times10^{-2}T/K$$

$$C_{p,m}^\ominus(O_2,g)/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} = 27.20 + 4.184\times10^{-3}T/K$$

$$C_{p,m}^\ominus(N_2,g)/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} = 27.20 + 4.184\times10^{-3}T/K$$

$$C_{p,m}^\ominus(H_2O,g)/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} = 34.10 + 2.09\times10^{-3}T/K$$

$$C_{p,m}^\ominus(CO_2,g)/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} = 32.19 + 2.22\times10^{-2}T/K$$

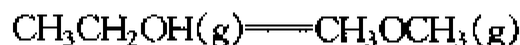
如果 $CH_4(g)$和空气在燃烧之前都预热至 200℃，假定 100% $CH_4(g)$起反应，计算下列绝热燃烧反应的最终温度：



$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)\quad \Delta_r H_m^\ominus(298.15K) = -691.20kJ\cdot mol^{-1}$$

〔答案：2 265K〕

2-47　利用键焓数据，估算下列反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)$：



$$CH_3CH_2OH(g) \longrightarrow CH_3OCH_3(g)$$

〔答案：$41.84kJ\cdot mol^{-1}$〕

参考文献

蔡寿辉，冯义．1985．气相离子生成焓及其应用．化学通报，6：40
池涌书．1988．生成热与化学键类型．大学化学，3：20
范崇正．1988．过程热量等于过程焓变量的准确压力条件应该是什么？化学通报，5：63
伏义路，赵叔晞．1989．等压条件是 $\Delta H = Q_p$ 一式压力条件的严格描述与发展．化学通报，6：62
高崇伊．1987．任意循环过程的效率和致冷系数．大学物理，7：12
高执棣．1992．广度量与强度量．大学化学，7(1)：26
高执棣．1991．相变及化学反应体系的热容．物理化学教学文集(二)，北京：高等教育出版社，p，102
韩梅．1988．焦耳-汤姆逊系数和实际气体液化的关系．大学化学，3：44
何法信．1989．离子的相对生成焓和绝对生成焓．大学化学，2：50
何应森．1989．热力学的新进展．化学通报，4：35
胡若芬．1987．对隔离体系问题的讨论．教材通讯，4：45
胡一飞．1981．试谈热力学第一定律的实质及其应用．徽州师专学报(理科)，2：17
化学工学协会．1963～1972．物性定数．东京：丸善株式会社
邝生鲁，贡长生．1983．自由基热化学．化学通报，7：6

李鸿寅.1987.理想气体任意准静态过程的吸热和放热研究.大学物理,1:17
李湘桂.1987.关于生成函数法基本定理.化学通报,8:70
廖晓恒.1983.热化学循环制氢的热力学基础.化学通报,3:35
林紫英.1988.对隔离体系问题的一点注释.教材通讯,6:46
刘子祥.1988.热化学闭路循环制 H_2 和 O_2 的新进展.化学通报.6:25
卢焕章.1982.石油化工基础数据手册.北京:化学工业出版社
潘传智.1988.关于状态性质的加和性.大学化学,1:14
王军民,刘芸.1988.在热化学教学中引入反应进度的概念.大学化学,3(5):16
王乐珊.1985.无机热化学数据库.化学通报,6:58
王正烈.1987.国际蒸气表卡和热化学卡.化学通报,7:10
吴征铠.1986.热力学的几个问题.物理化学教学文集,北京:高等教育出版社,p.52
谢昌礼,徐桂端,宋昭华,屈松生.1991.微量热化学及其应用.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社,p.90
谢乃贤,高倩雷.1989.功,热概念的新介绍.化学通报,8:48
许海涵.1991.生物活性的热力学.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社,p.189
严子浚.1985.关于焦耳效应与焦汤效应的关系.物理,4:256
严子浚.1986.关于气体的内能、焦耳-汤姆逊系数与理想气体的讨论.大学物理,11:12
杨绍宗.1986.焦耳效应与焦耳-汤姆逊效应的分析比较.物理通报,8:3
杨玉顺.1989.比热容定义之我见.教材通讯,6:34
朱志昂,张智慧.1990.在物理化学中如何讲授反应进度这一概念.大学化学教学文集,北京:北京大学出版社,p.247
Freemen R D.1986.热力学数据中新的标准压力.方锡义译.大学化学,1(2):31
Herman Erlichson. 1987.热力学第一定律中的内能.大学物理,4:18
Mc Glashan M L著.1989.化学热力学.刘天和,刘芸译.胡日恒校.北京:中国计量出版社
Wagman Donald D等编著. 1998. NBS化学热力学性质表SI单位表示的无机物质和 C_1 与 C_2 有机物质选择值.刘天和,赵梦月译.北京:中国标准出版社

第3章 热力学第二定律

3.1 引 言

热力学第一定律解决的是能量在转化过程中的守恒问题。它不能告诉我们在一定的条件下过程能否进行,进行到什么限度。十九世纪,蒸气机的发明大大促进了工业生产的迅速发展。但如何提高蒸气机的效率?其效率能否达到100%,即热能不能全部变为功?热力学第二定律就是在这样的历史背景下,通过大量的实验总结,结合自发过程的特征确立的。其研究对象仍然是宏观物体,目的是判别变化的方向和限度。其方法是引出新的状态函数熵(S)、亥姆霍兹自由能(A)、吉布斯自由能(G)、化学势(μ)。并用状态函数的变化值ΔS、ΔA、ΔG、$\Delta\mu$来判别过程的方向和限度。

热力学第二定律的发展史是从1824年Carnot对热机的研究提出卡诺定理开始的。1850年Clausius,1851年Kelvin在证明卡诺定理时,提出了热力学第二定律的经典表述。1865年Clausius在Carnot工作的基础上,提出状态函数熵。1876年Boltzmann得到熵与热力学概率Ω关系的Boltzmann熵定理$S=k\ln\Omega$。1909年Caratheodory提出第二定律的公理化表述,用数学分析方法得到熵函数。1945年Prigogine提出熵产生的概念,使热力学第二定律推广到任意体系,建立了不可逆过程热力学。并因此在1977年获得诺贝尔化学奖。我们将按历史顺序简单讨论热力学第二定律。

3.2 卡诺定理

尽管化学家对热机不感兴趣,但是对热机(heat engine)的研究却能得到化学家感兴趣的判断化学反应在指定条件下自发进行的方向和化学平衡位置的标准。研究热机的效率是同热转变为功的限度密切相关的。我们在上节中所提出的"热可否全部转变为功,而不留下任何其他变化"的问题,也是热机效率能否等于1的问题。

将热能("热")转变为机械能("功")的装置称为热机。最早的热机是蒸气机,它将水在锅炉里用燃料燃烧后放出的热,加热气化为水蒸气。水蒸气进入机器推动机械装置作出机械功,做完功后的水蒸气在机器外冷凝为水。工作物质是水,它可以取作热力学体系,它经历一个循环过程后恢复原状。总的结果是,燃料燃烧后

放出的热量,一部分转变为功,其余部分传给了机器周围的环境。

蒸气机的循环过程大致如下:蒸气机内的工作物质(例如,水)从高温热源 H(例如,煤燃烧后的热空气)吸热 Q_H,恒温气化为高温高压水蒸气。此水蒸气进入气缸,经绝热膨胀过程做功 $-W$,此时水蒸气由高温高压变为低温低压。然后水蒸气在冷凝器中恒温液化为水,并放热 Q_C 传给低温热源 C(例如,冷却水)。最后再用给水泵绝热压缩为高压水进入锅炉内作循环使用。这样工作物质(水)经历了一个循环过程后恢复原状。由此可知,蒸气机中水经历的循环过程是由下列四个途径完成的:(a)恒温气化,(b)绝热膨胀,(c)恒温液化,(d)绝热压缩。借工作物质水将热量从高温热源 H 传至低温热源 C,同时做出净功 $-W$。热机的效率 η 定义为

$$\eta = \frac{\text{所做的功}}{\text{从高温热源吸收的热}} = \frac{-W}{Q_H} \tag{3-1}$$

根据热力学第一定律,$\Delta U = Q + W$。对于循环过程来说,$\Delta U = 0$ 因此

$$-W = Q = Q_H + Q_C$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} \tag{3-2}$$

根据对 Q 的正负号的规定,Q_H 为正值,Q_C 为负值,且 $|Q_H| > |Q_C|$。因此,$\eta < 1$。图 3-1 表示热机在两个热源间工作的示意图。

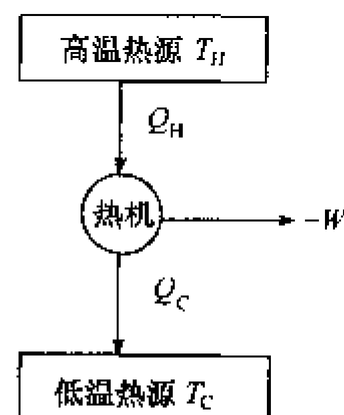


图 3-1 热机示意图

1824 年,法国工程师 Sadi Carnot 专门研究热转变为功的规律。他设想了一个体系的循环过程,现在人们称为 Carnot 循环,按照这种循环过程制造的热机,现在人们称为 Carnot 热机。Carnot 认为这种热机将热转变为功的效率为最大。

致冷机冷冻系数 $\beta = \dfrac{Q'_C}{W} = \dfrac{Q'_C}{-(Q'_H + Q'_C)} = \dfrac{\dfrac{Q'_C}{Q'_H}}{-\left(1 + \dfrac{Q'_C}{Q'_H}\right)}$,式中 W 为环境对致冷机所做之功,Q'_C 为致冷机从低温热源吸收的热,Q'_H 为传给高温热源的热。

Carnot 循环是一个由两个不同温度下的恒温可逆过程和两个绝热可逆过程所组成的可逆循环。工作物质(体系)不一定是理想气体,虽然我们取理想气体作为工作物质,但是所得结论与工作物质的本性无关(下面我们将证明其正确性)。虽然用理想气体绝对温标来标志热源的温度,但是任何温标对我们所讨论的热机效率问题均无关紧要。

以理想气体为工作物质的 Carnot 热机从温度为 T_H 的高温热源 H 吸热 Q_H，向温度为 T_C 的低温热源 C 放热 Q_C，并对外做功 $-W$。体系(理想气体)经历由如下四个可逆过程组成的可逆循环后恢复原状，此可逆循环过程的 $p-V$ 图和 $T-V$ 图如图 3-2 所示。

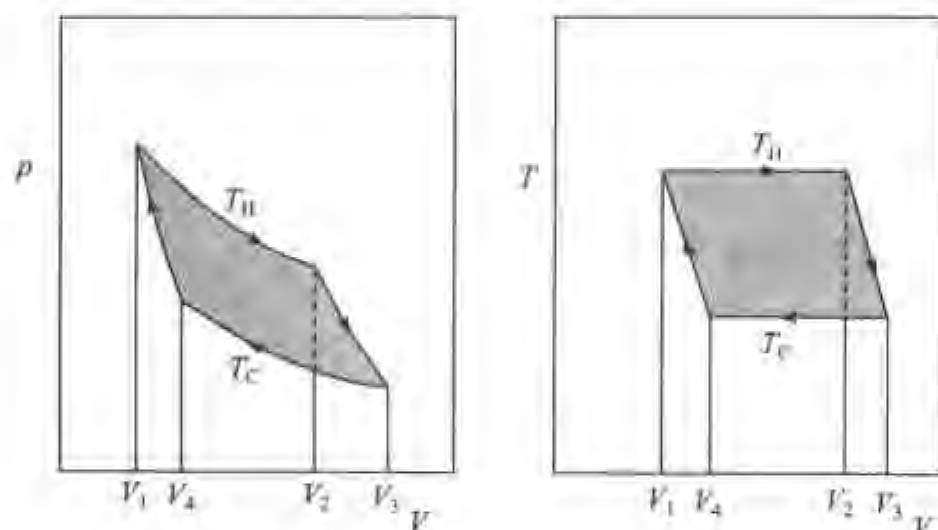


图 3-2　Carnot 循环过程的 $p-V$ 图和 $T-V$ 图

(1) 恒温可逆膨胀　用活塞密封在圆筒内的一定量理想气体，在 T_H 温度下(将此圆筒浸在温度为 T_H 的恒温浴内)，从状态 1(p_1, V_1, T_1)经恒温可逆膨胀变为状态 2(p_2, V_2, T_2)。因为是恒温过程，所以 $T_1=T_2=T_H$。

(2) 绝热可逆膨胀　将上述圆筒从恒温浴中取出，在绝热情况下经可逆膨胀从状态 2 变为状态 3(p_3, V_3, T_3)，气体的温度为 T_2 降至 T_3。因为是绝热过程，所以 $Q=0$。

(3) 恒温可逆压缩　将除去绝热壁的上述圆筒浸入温度为 T_C 的恒温浴中，在 T_C 温度下经恒温可逆压缩从状态 3 变为状态 4(P_4, V_4, T_4)。因为是恒温过程，所以 $T_3=T_4=T_C$。

(4) 绝热可逆压缩　再将上述圆筒从恒温浴中取出，在绝热情况下经可逆压缩从状态 4 变为状态 1，气体的温度由 T_4 升回至 T_1。因为是绝热过程，所以 $Q=0$。

因为用理想气体作为热机的工作物质，而且质量固定，只做体积功，不做其他功，所以对可逆过程来说($p_{ex}\approx p$)，封闭体系的热力学第一定律的表达式为

$$dU = \delta Q - pdV$$

因为理想气体的 $dU=C_V dT$，$pV=nRT$，所以上式可写为

$$C_V dT = \delta Q - nRT\frac{dV}{V}$$

等式两边同除以 T，并对整个 Carnot 循环进行闭合回路的曲线积分，得到

$$\oint C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} - nR\oint \frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{3-3}$$

式(3-3)中的每一个环积分都是 Carnot 循环中的四个可逆过程的线积分的总和。因此

$$\oint C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = \int_1^2 C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \int_2^3 C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \int_3^4 C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \int_4^1 C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{3-4}$$

因为 $T_1 = T_2 = T_H, T_3 = T_4 = T_C$,所以

$$\int_1^2 C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = 0 \qquad \int_3^4 C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = 0$$

因此,式(3-4)变为

$$\oint C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = \int_2^3 C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \int_4^1 C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{3-5}$$

式中

$$\int_2^3 C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = \int_{T_H}^{T_C} C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = -\int_{T_C}^{T_H} C_V \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$\int_4^1 C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = \int_{T_C}^{T_H} C_V \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

代入式(3-5),得

$$\oint C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = 0 \tag{3-6}$$

式(3-6)是很容易理解的。因为$\left[\frac{C_V(T)}{T}\right]\mathrm{d}T$ 是状态函数的全微分,即 T 的某一函数 $f(T)$,其导数是$\frac{\mathrm{d}f(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{C_V(T)}{T}$,$\mathrm{d}f(T) = \left[\frac{C_V(T)}{T}\right]\mathrm{d}T$,所以根据全微分的性质,应有式(3-6)。

同理,$\frac{\mathrm{d}V}{V}$是状态函数 $\ln V$ 的全微分,即$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \mathrm{d}\ln V$,故有

$$nR\oint \frac{\mathrm{d}V}{V} = nR\oint \mathrm{d}\ln V = 0 \tag{3-7}$$

将式(3-6)和(3-7)代入式(3-3),得

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{3-8}$$

因为

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T}$$

过程(2)和(4)都是绝热的,$\delta Q = 0$,过程(1)和(3)都是恒温的,$T_1 = T_2 = T_H$, $T_3 =$

$T_4 = T_C$,故有

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_H}\int_1^2 \delta Q = \frac{Q_H}{T_H}$$

$$\int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_C}\int_3^4 \delta Q = \frac{Q_C}{T_C}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0 \tag{3-9}$$

$$\frac{Q_C}{Q_H} = -\frac{T_C}{T_H}$$

因此,Carnot 热机的效率 η_R 为

$$\eta_R = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \tag{3-10}$$

式(3-10)表明,Carnot 热机的效率 η_R 与两个热源的温度有关,低温热源的温度 T_C 愈低或高温热源的温度 T_H 愈高,则 η_R 愈接近于 1。当 $T_C \to 0$ 或 $T_H \to \infty$ 时,$\eta_R \to 1$,但是这种情况是不可能达到的,因为热力学第三定律告诉我们,绝对零度不能实现(关于第三定律将在本书第四章中叙述)。因此,即使是由可逆过程组成的理想热机,其效率也不可能等于 1,这就是说"热"不可能全部转变为"功"而不引起任何其他变化。实际热机在工作中都存在着过程的不可逆性(不同实际热机的不可逆性在程度上有差异而已)。例如,较好的蒸气机的锅炉温度为 600℃(在相应的高压下),冷凝器温度为 40℃,如果用 Carnot 热机在这两个高低温热源之间工作,其 $\eta_R = 1 - \frac{313}{873} = 64\%$,实际热机在这两个高低温热源之间工作,效率小于 64%,一般在 10%~40%之间。

Carnot 认为,所有工作于相同温度的高温热源和相同温度的低温热源之间的热机,其效率不可能超过可逆热机的效率,或者说,可逆热机的效率为最大,这就是著名的 Carnot 定理。从这个定理出发,还可推得一个重要结论:在两个热源之间工作的所有可逆热机的效率与热机内的工作物质的性质无关,只决定于两个热源的温度。即所有可逆热机,不论其中工作物质是什么,只要工作在相同温度的高温热源和相同温度的低温热源之间,其效率都相同。当时 Carnot 用"热质说"和能量守恒原理来证明其定理,但这样的证明方法是错误的。1840—1850 年间,Kelvin(即 William Thomson)和 Rudolph Clausius 两人重新审查了 Carnot 的工作结果并指出,欲证明 Carnot 定理,必须依据一个新的原理,或者说,Carnot 定理中包含着一个新原理,这就是 Kelvin 和 Clausius 两人提出热力学第二定律的历史背景。由此可见,从 Carnot 定理到热力学第二定律的产生和熵函数的引出,其间还需经过曲折的道路,而 Carnot 循环在历史发展中确实起了一个良好的桥梁作用。

对可逆致冷机,冷冻系数为 $\beta=\dfrac{Q_C'}{W'}=\dfrac{Q_C'}{-(Q_C'+Q_H')}=\dfrac{\dfrac{Q_C'}{Q_H'}}{-\left(1+\dfrac{Q_C'}{Q_H'}\right)}$,

$$\beta=\frac{-\dfrac{T_C}{T_H}}{-\left(1-\dfrac{T_C}{T_H}\right)}=\frac{T_C}{T_H-T_C}$$

3.3 热力学第二定律的经典表述

卡诺定理是正确的,但他的证明受热质说影响却是错误的。在1850年左右,Clausius和Kelvin在证明卡诺定理的过程中,结合自然自发过程的特征,提出了热力学第二定律的经典表述。

3.3.1 自发过程

在自然界中存在着许许多多朝一定方向自发进行的自然过程(natural process)。所谓自发进行的自然过程或称为自然自发过程(可简称为自发过程spontaneous process),就是听其自然,无需人为地施加任何外力,就能自动发生的过程。在热力学第二定律中,有时将在指定温度 T、指定压力 p 的条件下,能自动发生的过程,亦称为自发过程。自发过程具有以下特征。

(1)自发过程的方向性和限度。自发过程是单方向的,方向趋势平衡,是一去不复返的,是不可逆的,逆过程不能自动进行。限度是达到平衡为止。

(2)自发过程的后果(痕迹)不会自动消除。例如,热传导的方向总是从高温传向低温,限度是两物体的温度相等,后果是 Q 焦耳的热从高温传到低温,后果不会自动消除,即不会自动地有 Q 焦耳的热从低温传到高温。又例如,水自动地从高处流向低处,直至水面的高度相同为止,其后果是高处的水减小了一定的量,而低处的水增加了一定的量。后果不能自动消除,注意"自动"二字,并不是后果不能消除。可用抽水机将低处的水打到高处,但此时环境对体系做了功,又产生了新的后果。

(3)自发过程都有一定的做功能力。

自发过程一定是不可逆的,但不可逆过程却不一定是自发的,例如不可逆压缩过程就是非自发的过程。

在热力学第一定律中我们初步介绍了热力学可逆过程和不可逆过程的概念。但是要深刻理解和区别这两个概念,还需要借助于热力学第二定律。一个体系经

历某一过程后,体系和环境的状态都发生了变化,如果无论用什么方法都不能使体系和环境同时恢复原状,而不再引起任何其他变化,则原来的过程称为不可逆过程。反之,如果能设法使体系和环境同时恢复原状,而不引起任何其他变化,则原来的过程称为可逆过程。换言之,不可逆过程所产生的后果在不再引起任何其他变化的条件下是无法消除的,而可逆过程所产生的后果是可以设法消除的。这里应该特别注意"不再引起任何其他变化"一语。理想气体的恒温不可逆膨胀过程,$\Delta U=0, Q=-W$,虽然气体可以将从环境吸收的热全部变成对环境所做的功,但留下了体系(气体)体积变化的后果。若将气体在恒温下压缩至原来体积,但环境却多消耗了功,留下了无法消除的后果。

3.3.2　第二定律的经典表述

自然界中自发的不可逆过程种类很多,但其特征均是后果不会自动消除。这一普遍原理就是热力学第二定律,有人称为后果不可消除原理。自然界不可逆过程种类很多,我们可任选一不可逆过程来说明这一原理,因此热力学第二定律的这种形式的说法很多,但最早的是如下几种说法。

Clausius 表述　1850 年,Clausius 选用的角度是热传导过程的后果不能消除。"热不可能自动地从低温热源传至高温热源"或"不可能以热的形式将低温物体的能量传递给高温物体,而不引起其他变化。"

Kelvin 表述　1851 年 Kelvin 选用的是摩擦生热过程后果不可消除。"不可能从单一热源将热全部变为功而不发生其他变化"。从热力学第一定律看,热与功是等价的,可进行能量衡算。从热力学第二定律看,热和功是不等价的。功能无条件地 100%转变为热。热不能无条件地 100%转变为功。

Ostward 表述　"第二永动机是不能制成的"。所谓第二永动机是一种能够从单一热源吸热,并将吸收的热全部变为功而无其他变化的机器。第二永动机并不违背热力学第一定律,但是经验告诉我们,这种机器不可能被制造出来。

以上这三种说法是等价的,如果一个不成立,其他的也不成立。

3.4　热力学第二定律的熵表述

判别一过程可逆与否看其后果能否自动消除,后果不能自动消除的为不可逆过程,后果能自动消除的为可逆过程。过程不同其后果也不同,能否找出一个体系的状态函数来判断过程可逆与否? Clausius 在卡诺循环的基础上,提出一个状态函数——熵。

3.4.1　熵函数

对卡诺循环有

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \tag{3-11}$$

对任一可逆循环过程可证明也有式(3-11)。证明的方法是:第一步,任一可逆过程可用两个绝热可逆过程和一个恒温可逆过程代替;第二步,任一可逆循环可看作无数个小的 Carnot 循环所组成。式中 δQ_R 是可逆循环过程中的一个无限小部分体系与环境交换的可逆热,T 是可逆循环过程中进行热交换时热源温度,即环境温度,由于是可逆过程,环境等于体系温度。$\frac{\delta Q_R}{T}$是可逆过程的热温商。

既然$\frac{\delta Q_R}{T}$沿任何可逆循环的积分为零,则$\frac{\delta Q_R}{T}$必定是一个状态函数的全微分。线积分 $\int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T}$ 的数值与从状态 1 变到状态 2 的途径无关,只决定于始态 1 和末态 2。Clausius 在 1854 年称这个状态函数为熵(entropy),用符号 S 表示:

$$\mathrm{d}S \equiv \frac{\delta Q_R}{T} \tag{3-12}$$

从状态 1 到状态 2 的任意可逆过程中体系的熵变化可由式(3-12)积分求得

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} \tag{3-13}$$

值得指出的是,虽然 δQ_R 本身不是一个全微分,但 $\delta Q_R/T$ 却是一个全微分(这里$\frac{1}{T}$称为积分因子),犹如 δQ 和 δW 都不是全微分,但($\delta Q + \delta W$)却是全微分。两者的区别在于,$\frac{\delta Q_R}{T}$是全微分,只对可逆过程而言,对于不可逆过程也有$\frac{\delta Q}{T}$,但不是全微分;而($\delta Q + \delta W$)是全微分,对可逆和不可逆过程均适用。

应该着重指出,因为熵 S 是状态函数,所以不管体系沿什么途径从状态 1 变到状态 2,其熵变 ΔS 均相同,与过程可逆与否无关,这是任何状态函数的特征,熵函数也不例外。问题在于,只有可逆过程的$\frac{\delta Q_R}{T}$的定积分才等于体系的熵变,不可逆过程的$\frac{\delta Q}{T}$的求和不等于体系的熵变。如何求算不可逆过程的体系的熵变待下节讨论。

关于熵函数的特性可归纳如下:

(a)熵是一个状态函数,是体系的一种性质,可用状态参数 p、V、T 等表示。

(b)熵是一个广度性质。为证明这一点,可设想将一个处于平衡态的体系分为两部分,这两部分的温度当然彼此相等,均为 T。如果在某一可逆过程中,1 部分和 2 部分分别吸热 δQ_1 和 δQ_2,则根据式(3-12),两部分的熵变分别为

$$dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T} \qquad dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T}$$

但整个体系的熵变是

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{\delta Q_1 + \delta Q_2}{T} = \frac{\delta Q_1}{T} + \frac{\delta Q_2}{T} = dS_1 + dS_2$$

积分上式得

$$\Delta S = (\Delta S)_1 + (\Delta S)_2$$

因此,$S = S_1 + S_2$。

(c)熵的单位在 SI 中是 $J \cdot K^{-1}$。在化学文献中,$cal \cdot K^{-1}$也叫熵单位(entropy unit),以 eu 表示。熵的单位虽和热容量的单位相同,但两者是有本质区别的,切勿混为一谈。

(d)热力学第二定律只给出熵变 dS 或 ΔS 的定义式[式(3-12)或(3-13)],因此我们只能计算体系状态变化后,其熵的改变值。热力学第二定律只发现体系有一状态函数——熵的存在,但无法知道体系在某一给定状态下的熵的绝对值。因为熵既是体系的性质,所以体系在一定状态下必有一个确定数值的熵,只是无法知道其绝对值而已。

热力学是宏观理论,与任何物质结构理论无关。因此,问"熵是什么?"热力学是无法作出令人满意的答案的。根据式(3-12),只能回答熵是体系状态的单值函数,是体系的一个广度性质。dS 是全微分。利用熵函数的变化方向,可以判断孤立体系中状态变化的方向和限度。我们将在本书"统计力学基本原理"一章中详细叙述熵的微观本质和统计意义。

3.4.2 Clausius 不等式

根据 Carnot 定理,如果任意热机是一个不可逆热机 I,则 $\eta_I < \eta_R$。因为

$$\eta_I = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} \qquad \eta_R = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

所以

$$1 + \frac{Q_C}{Q_H} < 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

移项后得

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_H}{T_H} < 0$$

对于任意不可逆循环来说,若体系在此循环过程中与许许多多个不同温度 T_i

的热源接触，每一个微小热交换量为 δQ_i，则上式可以推广为适用于任意不可逆循环过程的表示式

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0 \tag{3-14}$$

试考虑下列不可逆循环过程：体系从状态1不可逆地变到状态2，然后再可逆地从状态2返回到状态1。任何一个循环过程，只要其中有一步骤（途径）是不可逆的，则整个循环是不可逆循环。根据式(3-14)应有

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_{1\to2} + \int_2^1 \frac{\delta Q_R}{T} < 0$$

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_{1\to2} - \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} < 0$$

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_{1\to2} - \int_1^2 dS < 0$$

$$\frac{\delta Q_I}{T_i} - dS < 0$$

$$dS > \frac{\delta Q_I}{T_i}$$

对可逆循环应有“=”号，故有

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T_{环}} \tag{3-15}$$

或

$$\Delta S \geqslant \left(\sum \frac{\delta Q}{T_{环}}\right)_{1\to2} \tag{3-16}$$

式(3-15)、(3-16)称为Clausius不等式，可作为热力学第二定律的数学表达式。它说明封闭体系内任一过程，若熵差与该过程的热温熵之和相等，则该过程为可逆过程。若熵差大于该过程的热温商之和，则该过程为不可逆过程。根本不能发生 $\Delta S < \left(\sum \frac{\delta Q}{T_{环}}\right)_{1\to2}$ 的过程，否则违背卡诺定理，可逆热机效率就会小于不可逆热机效率，这是不可能的。

3.4.3 熵增加原理

3.4.3.1 绝热封闭体系的熵增加原理

对于绝热封闭体系，由于 $\delta Q = 0$，Clausius不等式(3-16)将变为

$$\Delta S_{绝热} \geqslant 0 \quad 或 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{绝热} \geqslant 0$$

在绝热封闭体系中可用熵变来判别过程可逆与否。

$$\Delta S_{绝热}\begin{cases} >0, 此过程能发生,且是绝热不可逆的 \\ =0, 此过程能发生,且是绝热可逆的,体系已达平衡 \\ <0, 此过程不能发生 \end{cases}$$

熵增加原理 在绝热封闭体系中,若发生一绝热不可逆过程,体系的熵增加,直至最大不变为止,体系达到新的平衡状态。绝热封闭体系不可能发生熵减小的过程。这就是熵增加原理,也是热力学第二定律的熵表述。需强调指出的是绝热不可逆过程不一定是自发过程,例如绝热不可逆压缩就是一需环境做功的过程,是一非自发过程,但其熵变仍大于零。

3.4.3.2 孤立体系的熵增加原理

孤立体系当然包括绝热封闭体系。现在把上一结果推广至孤立体系。

$$\Delta S_{孤立} \geqslant 0 \quad 或 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V,N} \geqslant 0$$

与绝热封闭体系类似。

$$\Delta S_{孤立}\begin{cases} >0 & 能发生不可逆过程,且是自发过程 \\ =0 & 能发生可逆过程,已达平衡 \\ <0 & 根本不能发生 \end{cases}$$

熵增加原理 孤立体系中,若发生一不可逆过程,一定是自发的,自发过程向熵增大的方向进行,当达到平衡态时,熵值达到最大。或者说"一孤立体系的熵永不减小"。这是熵增加原理的另一种表述,也是热力学第二定律熵表述的另一种形式。应该指出的,孤立体系中自发过程的始态一定是非平衡态,在过程中体系的熵不断增大,直至最大值为止,体系达到新的平衡态。

3.4.3.3 任意封闭体系的熵增加原理

任意封闭体系加环境可当作孤立体系,称为总体。

$$\Delta S_{总体} = (\Delta S_{体系} + \Delta S_{环境})\begin{cases} >0 & 能发生不可逆过程 \\ =0 & 能发生可逆过程体系已达平衡 \\ <0 & 根本不能发生 \end{cases}$$

熵增加原理 封闭体系中发生一不逆过程,则 $\Delta S_{总体}$必大于零,即总体熵必须是增加。封闭体系不可能发生总体熵减少的过程,达到平衡时,总体熵达到最大。

应该强调指出,判别封闭体系中过程的方向和限度时,不能只用 $\Delta S_{体系}$,而必须加上环境熵变。封闭体系中的不可逆过程,$\Delta S_{总体}$一定大于零,但 $\Delta S_{体系}$不一定,有可能小于零。封闭体系中的不可逆过程不一定是自发过程。

3.5 熵变计算

3.5.1 体系熵变 ΔS 的计算

热力学讨论的体系如不加注明，均为封闭体系。计算体系的熵变，首先是确定体系状态变化的始末态。对可逆过程直接应用式(3-13) $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T}$。对于不可逆过程，$\Delta S \neq \int_1^2 \frac{\delta Q_I}{T}$。这是因为 $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$ 仅对可逆过程适用，对于不可逆过程 $dS \neq \frac{\delta Q_I}{T}$。因为熵是体系的状态函数，只决定于体系的始末态，其改变值与体系所经历的变化途径无关，所以体系从状态 1 变到状态 2 的不可逆过程的熵变，可从状态 1 与状态 2 之间假想设计的一个可逆过程的 $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T}$ 求得体系的熵变 ΔS。

3.5.2 环境熵变 $\Delta S_{环}$ 的计算

$$\Delta S_{环} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{环,R}}{T_{环}}$$

环境可当作大的恒温源($T_{环}$ = 常数)，大的物质源，环境体积的变化可忽略不计，在只做体积功的条件下，$\delta W_{环} = 0$，则 $\delta Q_{环} - dU_{环}$。这说明环境吸热、放热不管其方式可逆与否均有 $\delta Q_{环,R} = \delta Q_{环,I} = dU_{环}$。所以可用实际过程中环境吸收或放出的热 $\delta Q_{环}$ 代替 $\delta Q_{环,R}$，其数值又等于 $-\delta Q_{体系}$。故有

$$\Delta S_{环} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{环}}{T_{环}} = \frac{1}{T_{环}}\int_1^2 \delta Q_{环} = \frac{Q_{环}}{T_{环}} = \frac{-Q_{体系}}{T_{环}} \qquad (3-17)$$

3.5.3 熵变计算举例

3.5.3.1 没有相变化、没有化学变化的简单 p、V、T 状态变化

1) 恒压变温

对可逆恒压变温过程

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \int_1^2 \frac{nC_{p,m}dT}{T} \qquad (3-18)$$

若 $C_{p,m}$ 为常数，则有

$$\Delta S = nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} \qquad (3-19)$$

$$\Delta S_{环} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{环}}{T_{环}} = \int \frac{-\delta Q_R}{T} = \int_1^2 \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

$$\Delta S_{总体} = \Delta S + \Delta S_{环} = 0$$

对不可逆恒压变温过程,设计可逆恒压变温过程求 ΔS。

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \int_1^2 \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

$$\Delta S_{环} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{环}}{T_{环}} = \frac{Q_{环}}{T_{环}} = \frac{-Q_I}{T_{环}} = \frac{-Q_p}{T_{环}} = \frac{-\int_1^2 nC_{p,m}dT}{T_{环}}$$

$$\Delta S_{总体} = (\Delta S + \Delta S_{环}) > 0$$

2) 恒容变温

对可逆恒容变温过程

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_V}{T} = \int_1^2 \frac{nC_{V,m}dT}{T} \tag{3-20}$$

若 $C_{V,m}$为常数,则有

$$\Delta S = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{环} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{环}}{T_{环}} = \int_1^2 \frac{-\delta Q_V}{T} = \int_1^2 \frac{-nC_{V,m}dT}{T}$$

$$\Delta S_{总体} = \Delta S + \Delta S_{环} = 0$$

对不可逆恒容变温过程,设计可逆恒容变温过程求体系熵变

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{nC_{V,m}dT}{T} = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}(C_{V,m}\text{ 为常数}) \tag{3-21}$$

$$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环}}{T_{环}} = \frac{-Q_I}{T_{环}} = \frac{-Q_V}{T_{环}} = \frac{-\int_1^2 nC_{V,m}dT}{T_{环}}$$

$$\Delta S_{总体} = (\Delta S + \Delta S_{环}) > 0$$

3) 理想气体恒温过程

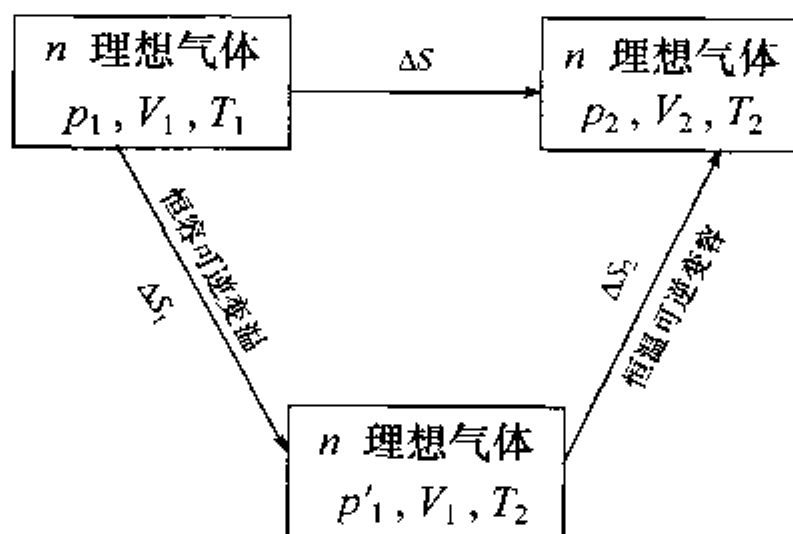
设计恒温可逆变容过程求体系熵变 ΔS

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{Q_R}{T} = \frac{-W_R}{T} = \frac{\int_1^2 p dV}{T} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{3-22}$$

$$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环}}{T_{环}} = \frac{-Q_{体}}{T_{环}}$$

4) 理想气体的状态变化

设计可逆过程求 ΔS。



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{3-23}$$

将 $\frac{V_2}{V_1}=\frac{p_1T_2}{p_2T_1}$ 代入式(3-23)得

$$\Delta S = nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{p_1}{p_2} \tag{3-24}$$

将 $\frac{T_2}{T_1}=\frac{V_2p_2}{V_1p_1}$ 代入式(3-24)得

$$\Delta S = nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{V_2}{V_1} + nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{3-25}$$

式(3-23)、(3-24)、(3-25)是等效的,对理想气体的可逆、不可逆过程均适用。

求 $\Delta S_{环}$ 必须知道具体过程。对可逆过程

$$\Delta S_{环} = \int_1^2\frac{\delta Q_{环}}{T_{环}} = \int_1^2\frac{-\delta Q_{\mathrm{R}}}{T} = -\Delta S$$

$$\Delta S_{总体} = \Delta S + \Delta S_{环} = 0$$

对不可逆过程

$$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环}}{T_{环}} = \frac{-Q_{\mathrm{I}}}{T_{环}}$$

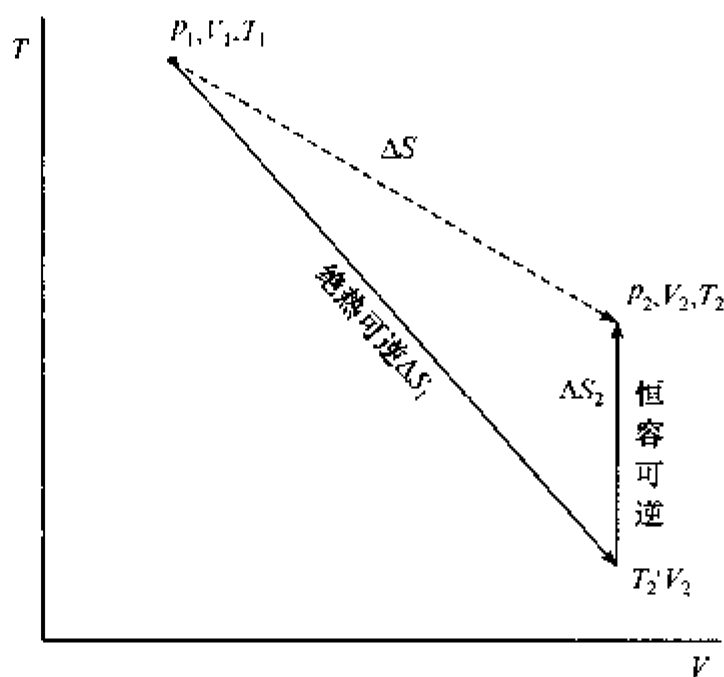
$$\Delta S_{总体} = \Delta S + \Delta S_{环} > 0$$

5) 绝热可逆过程

绝热可逆 $\delta Q_{\mathrm{R}}=0$,所以 $\Delta S=0$,绝热可逆过程是一等熵过程。$\delta Q_{环}=0$,$\Delta S_{环}=0$。

6) 绝热不可逆过程

设计可逆过程求 ΔS。要特别指出的是不可能设计一步绝热可逆过程达到同一终态,通常要设计两步可逆过程来实现状态的变化,例如理想气体绝热不可逆膨胀过程如左图:



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = 0$$

$$\Delta S_2 = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T'_2}$$

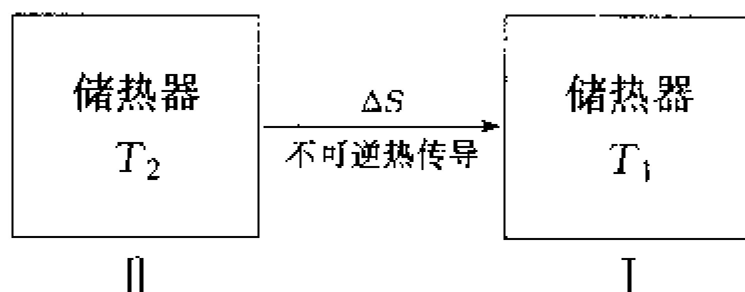
$$T'_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$\Delta S = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$\Delta S_{环} = 0$,ΔS 一定大于零。

3.5.3.2　热从高温向低温的不可逆热传导

1) 恒温热传导



$T_2 > T_1$,有热 Q 从Ⅱ不可逆传导到Ⅰ,T_2、T_1 各自保持温度不变。将(Ⅱ+Ⅰ)当作绝热封闭体系,$Q_{环}=0$,$\Delta S_{环}=0$。

设计可逆过程求体系熵变 ΔS。第一步,将温度为 T_2 的理想气体与部分Ⅱ接触,令理想气体恒温可逆膨胀从Ⅱ吸热 Q,则Ⅱ的熵变为

$$\Delta S_2 = \int_1^2 \frac{-\delta Q_R}{T_2} = -\frac{Q}{T_2}$$

第二步,将该理想气体与Ⅱ脱离,绝热可逆膨胀至温度为 T_1,此步的 $\Delta S' = 0$。

第三步,将温度为 T_1 的理想气体与Ⅰ接触,进行恒温可逆压缩直至将 Q 的热传给Ⅰ,则Ⅰ的熵变为

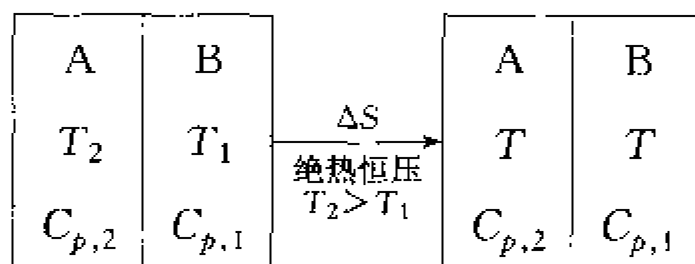
$$\Delta S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T_1} = \frac{Q}{T_1}$$

$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S' + \Delta S_1 = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} \tag{3-26}$$

因为 $T_2>T_1$,所以 $\Delta S>0$。

2) 变温热传导

这是两个温度不同的有限物体相接触,最后达到热平衡的过程。这类过程的特点是两物体始态温度不同,而终态温度相同。



先求终态温度 T,若 C_p 为常数,根据热衡算

$$-C_{p,2}(T-T_2)=C_{p,1}(T-T_1)$$

$$T=\frac{C_{p,1}T_1+C_{p,2}T_2}{C_{p,1}+C_{p,2}}$$

设计恒压可逆变温求体系熵变 ΔS

$$\Delta S=\Delta S_A+\Delta S_B=\int_{T_2}^{T}\frac{C_{p,2}\mathrm{d}T}{T}+\int_{T_1}^{T}\frac{C_{p,1}\mathrm{d}T}{T}$$

$$=C_{p,2}\ln\frac{T}{T_2}+C_{p,1}\ln\frac{T}{T_1} \tag{3-27}$$

3.5.3.3 在恒温恒压下不同惰性理想气体的混合过程

封闭体系内几种不同纯气体在不发生化学变化情况下的混合过程是一个在恒温恒压下由各自单独处于纯态变成混合态的过程。设有 n_a 的惰性理想气体 a 和 n_b 的惰性理想气体 b 用隔板分开,彼此所处的温度和压力均相同。惰性理想气体的混合意味着在混合时不发生化学变化(如图 3-3 所示)。在混合前后分子间均无相互作用,温度不变,故体系内能不变。拿走隔板后,气体混合是一个不可逆自发过程。为了求算混合过程中体系的 ΔS,可设计下列可逆过程来达到相同的状态变化。

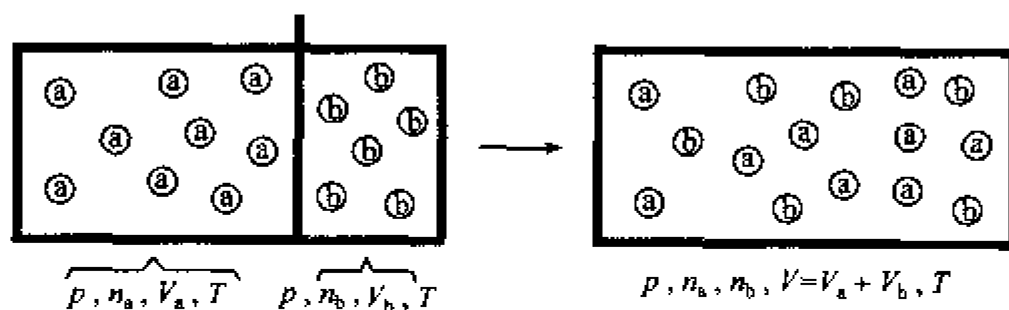


图 3-3 恒温恒压理想气体的混合

(1) 将每一种气体在恒温 T 下分别进行可逆恒温膨胀,使每一种气体的体积均为末态体积 V。应该指出,此可逆恒温膨胀不是绝热的,每一种气体吸收的热量正好等于气体对外做的功。因为熵是广度性质,所以第一步的可逆过程的熵变是两种气体的熵变之和,即

$$\Delta S_1 = \Delta S_a + \Delta S_b = n_a R\ln\frac{V}{V_a} + n_b R\ln\frac{V}{V_b}$$

(2) 将分别膨胀后的两种气体进行可逆恒温混合。设有两种半透膜,一种只允许气体 a 透过,另一种只允许气体 b 透过。两种气体在混合前的状态如图 3-4(a)所示。无限慢地移动半透膜 a 和不透膜 c,而半透膜 b 固定不动,图 3-4(b)是体

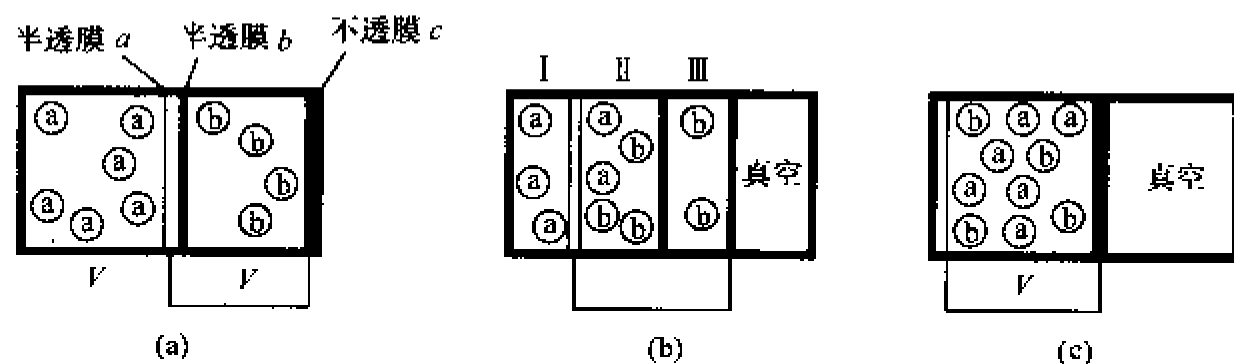


图 3-4　气体的恒温可逆混合

系的中间状态。由于膜的移动是无限慢的,可以认为膜是处于平衡态,即在 a 半透膜两边气体 a 的分压是相等的,在 b 半透膜两边气体 b 的分压也是相等的。任一中间状态是平衡态,仅仅需要一个无限小的力就能使膜移动,因此每一步都是可逆的。完全混合后的末态如图 3-4(c)所示。因为理想气体的内能只是温度的函数,所以 $\Delta U=0$。又因为作用在膜上的外力是无限小,所以 $W=0$。根据 $Q=\Delta U + W=0$,可知第二步可逆混合过程是绝热可逆过程,因此 $\Delta S_2=0$。两个可逆过程的熵变之和等于不可逆混合过程的 ΔS,即

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_a R\ln\frac{V}{V_a} + n_b R\ln\frac{V}{V_b}$$

根据 Boyle 定律,$pV_a = p_a V$,$\frac{V}{V_a}=\frac{p}{p_a}$。又知摩尔分数 $x_a=\frac{p_a}{p}=\frac{n_a}{(n_a+n_b)}$,所以

$$\frac{V}{V_a}=\frac{1}{x_a}=\frac{n_a+n}{n_a}\qquad \frac{V}{V_b}=\frac{1}{x_b}=\frac{n_a+n_b}{n_a}$$

因此

$$\Delta S = -n_a R\ln x_a - n_b R\ln x_b \tag{3-28}$$

式(3-28)表明,此混合过程的熵变全部由每一种气体的体积变化所引起,而可逆混合(第二步)的熵变为零(这是可以理解的,因为对于每一种气体来说,p、V、T 均未变,分子间没有相互作用力,纯态与混合态一样,所以状态未变,S 也不变)。

应该指出，式(3-28)只适用于不同惰性理想气体的混合过程。如果两部分是同一种惰性理想气体 i 在恒温恒压下混合，则其状态不变（仍然是纯态，$x_i=1$），$\Delta S=0$。式(3-28)种不同惰性理想气体在恒温恒压下的混合过程，即

$$\Delta S = -R\sum n_i \ln x_i \tag{3-29}$$

式中 n_i 和 x_i 分别是第 i 种惰性理想气体的物质的量和摩尔分数。

3.5.3.4 相变过程

1）恒温恒压条件下的可逆相变过程

因为是恒温可逆过程，所以式(3-13)可写成

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int_1^2 \delta Q_R = \frac{Q_R}{T}$$

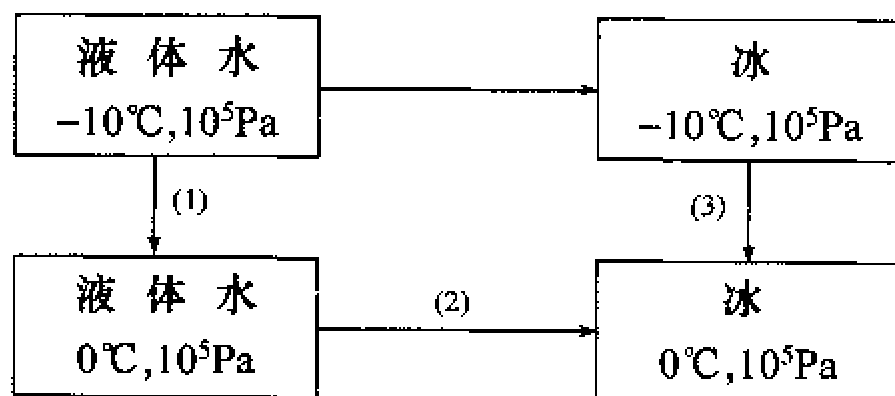
式中 Q_R 是相变热（潜热）。又因为 p 是常数，体系只做体积功，所以 $Q_R=\Delta H$。因此

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \tag{3-30}$$

式中 ΔH 是相变过程中体系的焓变。$\Delta S_{环} = -\frac{\Delta H}{T}$，$\Delta S_{总体}=0$。

2）恒温恒压不可逆相变

例3-1 在 -10℃、10^5Pa 下，1mol 过冷的液体水凝固成 -10℃、10^5Pa 下的1mol 冰，是一个不可逆的自发相变过程。因为中间状态是 -10℃、10^5Pa 下的水和冰混合物，这是一个非平衡态体系，而且 -10℃ 的冰吸收无限小的热量后，不可能使冰回到 -10℃ 的过冷液体水。为了求此不可逆相变过程的 ΔS，需要设计下列可逆过程来完成这个不可逆相变过程，如下图所示。



(1) 将过冷的 -10℃ 水在 10^5Pa 下恒压可逆加热至 0℃ 和 10^5Pa，用式(3-19)求算 ΔS_1。

(2) 在 0℃ 和 10^5Pa 下，将 0℃ 水恒温恒压可逆地凝固成 0℃ 冰，用式(3-30)求算 ΔS_2。

(3) 将 0℃ 和 10^5Pa 的冰恒压可逆冷却至 - 10℃ 和 10^5Pa，用式(3 - 19)求算 ΔS_3。

不可逆相变过程的熵变是上述三个可逆过程的熵变之和，即

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

解 $\Delta S_1 = nC_{p,m}(\text{水})\ln\frac{T_2}{T_1} = 1\text{mol}\times 75.3\text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}\ln\frac{273\text{K}}{263\text{K}} = 2.81\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta_l^s H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O},273\text{K})}{T} = \frac{1\text{mol}(-6020\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})}{273\text{K}} = -22.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p,m}(\text{冰})\ln\frac{T_2}{T_1} = 1\text{mol}\times 37.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln\frac{263\text{K}}{273\text{K}}$$

$$= -1.40\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -20.69\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T_{\text{环}}} = \frac{-n\Delta_l^s H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O},263\text{K})}{T_{\text{环}}} = \frac{5619\text{J}}{263\text{K}} = 21.37\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总体}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} = 0.68\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

从计算可看出，对这一不可逆过程，体系的 ΔS 小于零，但 $\Delta S_{\text{总体}}$ 是大于零的。

3.6 熵产生原理

熵增加原理是热力学第二定律的熵表述。根据这个原理，对任一给定过程判断它能否发生，仅限于此过程发生在孤立体系内。对任一封闭体系中发生的任一给定过程，判断它能否发生，必须同时求出环境的熵变，然后求总体(相当于孤立体系)的熵变。孤立体系是不可能实现的，因为宇宙线或高能粒子总是不断地射到地球上。另外，敞开体系也不能忽视，例如，对生物体来说，与环境不断地交换物质，是它们生存的必要条件。1945 年比利时人 I. Prigogine 将熵增加原理推广到任意体系(封闭的、敞开的和孤立的)，给出了一个普遍的熵表述式。任一体系在平衡态有一个状态函数 S 的确定值，它是广度性质。当体系的状态发生变化后，体系的熵变可分为两部分之和，称为外熵变和内熵变之和。外熵变是由体系与环境通过界面进行热交换和物质交换时进入或流出体系的熵流所引起的。熵流(entropy flux)的概念是把熵当作一种流体，正如曾经把热当作流体(称为"热质")一样。把熵和能量建立在同样基础上，它们两者都有真实性，或两者都没有。但熵和能量又不同，熵可以产生，却不能被消灭；而能量则不生不灭。内熵变是由于体系内部发生的不可逆过程(例如，热传导、扩散、化学反应等)所引起的熵产生(entropy-production)。

根据热力学第二定律，孤立体系的熵变为 $\Delta S_{\text{孤立}} \geqslant 0$。若任意体系中发生一个

微小过程，则有

$$dS_{体系} = d_eS + d_iS \qquad (3-31)$$

式中 d_eS 代表外熵变，d_iS 代表内熵变。这样从形式上看，d_iS 不再与 $dS_{环境}$ 有关。式(3-31)中 $dS_{体系}$ 和 d_eS 的符号没有什么限定，可以是正、负或零；但是根据熵增加原理，d_iS 对不可逆过程总是正值，对可逆过程等于零，即

$$d_iS \geqslant 0 \begin{pmatrix} > 不可逆过程 \\ = 可逆过程 \end{pmatrix} \qquad (3-32)$$

文字表述即："体系的熵产生永不为负值，在可逆过程中为零，在不可逆过程中大于零"，这就是熵产生原理，它是熵增加原理的推广，适用于任意体系中的任何过程。式(3-31)和式(3-32)是不可逆过程热力学的基本公式。

下面我们对熵流项和熵产生项作简单分析。体系的任一广度量 L 一般具有下列形式的平衡方程式：

$$\frac{dL}{dt} = \frac{d_eL}{dt} + \frac{d_iL}{dt} \qquad (3-33)$$

式中 t 是时间，而$\frac{dL}{dt}$是体系的 L 变化速率，$\frac{d_eL}{dt}$是 L 通过界面进入或流出体系的速率，$\frac{d_iL}{dt}$是体系内部 L 的产生速率。这种平衡方程式对任意体系，以及 L 是否为守恒量均适用。对于广度量为熵的平衡方程式为

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_eS}{dt} + \frac{d_iS}{dt} \qquad (3-34)$$

因为做功(内功和外功)只能引起熵产生，不引起熵流，只有热流和物质流才对熵流有贡献，所以熵流项的一般形式为

$$\frac{d_eS}{dt} = \sum_i \frac{1}{T_i}\frac{\delta Q_i}{dt} + \sum_i S_i\frac{dn_i}{dt} \qquad (3-35)$$

式中$\frac{\delta Q_i}{dt}$是在 T_i 时热量流入体系的速率，$\frac{dn_i}{dt}$是物质 i 流入体系的速率，S_i 是物质 i 的偏摩尔熵(关于偏摩尔量的概念，将在第六章中叙述)。这样，熵的平衡方程式可写成

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \frac{1}{T_i}\frac{\delta Q_i}{dt} + \sum_i S_i\frac{dn_i}{dt} + \frac{d_iS}{dt} \qquad (3-36)$$

式(3-36)可适用于任意体系，对几种特殊体系有下列几种形式：

(a)封闭体系，因为$\frac{dn_i}{dt}=0$，所以式(3-36)变为

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \frac{1}{T_i}\frac{\delta Q_i}{dt} + \frac{d_iS}{dt} \qquad (3-37)$$

(b)绝热封闭体系或孤立体系:因为$\frac{\delta Q_i}{dt}=0,\frac{dn_i}{dt}=0$,所以式(3-36)变为

$$\frac{dS}{dt}=\frac{d_iS}{dt} \tag{3-38}$$

(c)绝热敞开体系:因为$\frac{\delta Q_i}{dt}=0$,所以式(3-36)变为

$$\frac{dS}{dt}=\sum_i S_i\frac{dn_i}{dt}+\frac{d_iS}{dt} \tag{3-39}$$

(d)稳态体系:因为$\frac{dS}{dt}=0$,所以有

$$\frac{dS}{dt}=\sum_i\frac{1}{T_i}\frac{\delta Q_i}{dt}+\sum_i S_i\frac{dn_i}{dt}+\frac{d_iS}{dt}=0 \tag{3-40}$$

由于$\frac{d_eS}{dt}$可以是正、负和零,而$\frac{d_iS}{dt}$总是大于零或等于零,因此可得下列一些结论:

(a)绝热封闭体系或孤立体系的熵永不减少,可逆过程中熵不变,不可逆过程中熵增加,这就是熵增加原理。因此,熵增加原理仅是熵产生原理中的一个特例。

(b)体系向外流出熵(或说体系得负熵),若正好抵消体系内的熵产生,即$-\frac{d_eS}{dt}=\frac{d_iS}{dt}$,此时体系处于稳态(steady state)。

(c)若负熵流大于熵产生,即$-\frac{d_eS}{dt}>\frac{d_iS}{dt}$,此时体系的熵减少。根据熵的统计意义(见本书第五章"统计力学基本原理"),体系将变得有序化,也就是说,体系出现有序化结构。

熵产生的概念是不可逆过程热力学的基本出发点。1977年I. Prigogine因创立不可逆过程热力学(亦称不可逆热力学或非平衡态热力学)理论而获得诺贝尔化学奖。

一个有生命的生物体是热力学敞开体系。根据熵产生原理,在生物体内发生的过程均为不可逆过程,过程的后果是体内熵增加。体内熵增加意味着有序度下降或无序度(混乱度,disorder)增加。熵达到最大值,意味机体死亡。那么如何保持机体处于高度有序性以维持生命呢? 由于在生物体内发生了诸如生化反应,性质的扩散和血液流动等不可逆过程,故$\Delta_iS>0$。为了保持机体内的熵不变,使机体接近于或处于稳态,即$\frac{dS}{dt}=0$,Δ_eS必须小于零,以抵消$\Delta_iS>0$。Δ_eS包括如上所述的两项,一项由与环境的热交换引起,另一项由与环境的物质交换引起。与环境的热交换Q的符号可以是正或负,决定于机体与环境的温差是正或负,即环境比机体热或冷,与环境的物质交换对动物或人来说就是吃进食物和排出废物。食

物包含着高度有序化的和低熵值的大分子物质，例如蛋白质和淀粉，而废物是无序的和高熵值的小分子物质。因此，机体得以维持生命，保持一定熵值，就靠从环境吸入低熵物质，放出高熵物质这样一种物质交换，$\Delta_e S$ 才能保持负值，以抵消由于机体内发生不可逆过程所引起的熵产生 $\Delta_i S$。不可逆热力学原理对生物体系的应用有着广阔的前景。

3.7　非平衡态体系的热力学性质

前面我们曾经提到过，在孤立体系中若发生一个不可逆过程，则此过程必定是自发过程，自发过程的始态必定是非平衡态，否则过程就不能自动进行到平衡末态。生物体内由于连续发生了不可逆过程，机体本身并非真正处于热力学平衡状态。一个封闭体系尽管处于热平衡和力学平衡，若其中发生化学变化或相变化(物质在各相之间的迁移)，则体系的始态并非真正处于热力学平衡状态(因不处于物质平衡)。对上述这些非平衡态体系，体系的热力学性质，如内能和熵等是否还有确定的数值呢？换言之，这些状态函数是否还有意义？只要体系处于热平衡和力学平衡，而且每相内的组成是均匀的，即每相内的物质的扩散速度大于物质在各相之间的迁移速度；同时若发生化学反应，则反应速度不是激烈的或爆炸性的，即不致引起体系的力学平衡和热平衡的破坏，对这样的体系尽管不处于物质平衡，仍然具有内能和熵等状态函数的确定数值和意义。

我们先讨论不处在相平衡，但处在热平衡和力学平衡的体系。设有某体系的始态是大量的 NaCl 晶体和不饱和 NaCl 水溶液，其间用一隔膜分开。体系的 T 和 p 保持恒定不变。由于 U 和 S 都是广度量，故有

$$\begin{aligned} U_{体系} &= U_{溶液} + U_{NaCl} \\ S_{体系} &= S_{溶液} + S_{NaCl} \end{aligned} \tag{3-41}$$

现在将无摩擦的隔膜拿掉，这个拿掉隔膜的过程仅需无限小的力，可以认为此过程是可逆的、绝热的和无需做功的，即 Q 和 W 均为零。因此，体系的 ΔU 和 ΔS 均为零。在拿掉隔膜的一瞬间，体系不处于相平衡，NaCl 晶体会自动地溶入不饱和 NaCl 水溶液中。尽管体系不处于相平衡，式(3-41)仍适用，即仍可用式(3-41)的 U 和 S 来表示体系的 U 和 S。当然，随着 NaCl 晶体在溶液中的溶解，体系的 U 和 S 的数值发生变化，但在任一 NaCl 浓度时，我们仍可以假设放上隔膜而不改变体系的 U 和 S 的数值。因此，式(3-41)适用于溶解过程的任一阶段。当隔膜被拿掉时的一瞬间，体系虽不处于相平衡，但仍可用隔膜存在时的 U 和 S 的数值来描述此非平衡态体系。因为可以认为拿掉隔膜的一瞬间体系所处的非平衡态离隔膜存在时体系所处的平衡态不远，条件是体系已处于热平衡和力学平衡。

再以体系不处在化学反应平衡为例。假设在某一温度和压力下，体系是任意

量的 H_2、O_2 和 H_2O 的混合物,只要不存在催化剂,在常温下体系内不会自动发生化学反应,而且有确定的 U 和 S 的数值。一旦在这个平衡的混合物中加入适当的催化剂,体系内就自动发生化学反应,而不处于化学反应平衡,混合物的组成就会发生变化。在反应过程中的任一时刻,若把催化剂从混合物中取出,反应就停止,在新的组成时,混合物有新的 U 和 S 的数值。因此,体系只要处在热平衡和力学平衡,在催化剂加入的一瞬间,体系虽不处于化学反应平衡,仍有确定的 U 和 S 的数值。同样,可以认为加入催化剂的一瞬间体系所处的非平衡态离催化剂取出时体系所处的平衡态不远(条件是体系已处于热平衡和力学平衡),可以用催化剂取出时体系的 U 和 S 的数值来描述此非平衡态体系。

根据熵增加原理,在孤立体系中若发生一个化学反应,则体系的熵会随着反应的进行而增大,直至反应达到平衡,熵达到最大值,并保持不变为止。令 ξ 代表反应进度(extent of reaction),则对孤立体系来说,$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V} \geqslant 0$(因为孤立体系的 U 和 V 不变),这里大于号代表化学反应进行的方向,等于号代表化学反应进行的限度。在化学反应进行的过程中,反应体系处在非平衡态,S 值(以及其他热力学函数)随时在改变着,此时 $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V} > 0$。当孤立体系的 S 值增加到最大值而不变时,反应达到平衡而不再进一步发生,此时若有反应发生,此反应必定是可逆反应,$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V} = 0$[因为在孤立体系中,不可能发生非自发反应(变化)]。不可能发生一个 $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V} < 0$ 的反应。

设有一个体系不处在热平衡,从体系的一端到另一端有一温度梯度(即温度从一端到另一端有连续均匀的变化)。我们可以设想把体系分割成许许多多小部分,在每一小部分内温度是基本均匀而恒定的。对每一小部分来说,有一定的热力学变数的数值(如 T、p、V、U、S)。整个体系的广度量是这些小部分的数值之和。

又如体系内的某一相,其组成不均匀,从一部分到另一部分之间有一浓度梯度(例如 NaCl 溶于水中)。同样可以设想把体系分割成许许多多小部分,每一小部分的浓度可认为基本均匀而恒定。对每一小部分来说,有一定的热力学变数的数值。整个体系的广度量是这些小部分的数值之和。

应该指出,热力学是宏观科学理论,因此对每一小部分的选取,必须合乎宏观理论的要求,即每一小部分(称为子体系)不能取得太小,以致无法用宏观方法处理,必须取得其中仍含大量的质点,它的宏观性质(T、p 等)仍有统计平均意义。但也不能取得太大,以免其"表面"相互作用而引起不均匀性。这就是说,每一小部分在宏观上是足够小,但在微观上又是足够大,可以认为它们处于热力学平衡,就

整个体系而言，这些平衡称为局部平衡(local equilibrium)。局部平衡这一假设说明了在每一子体系中都存在热力学平衡，这样使我们可以将经典(平衡态)热力学的所有结论经适当修改后应用于任一子体系中。

然而，就整个体系而言，因其宏观性质不均匀一致，故它所处状态不是热力学平衡状态，体系也不能称为热力学平衡体系。这样的体系称为连续体系或稳态体系，它所处的状态称为稳态。稳态体系虽然其宏观性质在各子体系之间的数值尽管不一致，但都不随时间而变。稳态平衡只有在边界条件(限制条件)下才能维持。一旦边界条件除去，稳态平衡就会自动趋于热力学平衡。例如，保持温度梯度或浓度梯度这个边界条件存在，于是便有一个稳定的热流或物质流通过，整个体系的各个子体系的温度或浓度不随时间而变(体系处于稳态)；一旦温度梯度或浓度梯度这个边界条件消失了，则各个子体系间的温度或浓度会自动趋于均匀一致(体系处于热力学平衡态)。不可逆热力学是处理非平衡态问题的理论工具，而且正在发展之中。在这一节的讨论中，我们已跨越了经典平衡态热力学与不可逆(非平衡态)热力学的界线。

3.8　亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能

本节讨论不处在物质平衡，但处在热平衡和力学平衡的非平衡态孤立体系。如上所述，在这样的孤立体系中，若发生相变化或化学变化，必定是一个自发进行的不可逆过程，体系的熵值是增加的，过程一直进行到体系的熵值达到最大值，并保持不变为止。一旦熵达到最大值，任何进一步的有限过程只能使熵减小，这就违背了热力学第二定律。因此，孤立体系的平衡判据是体系的熵值最大，这称为熵判据，即$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V}\geqslant 0$，“>”表示在孤立体系中给定过程能自动发生，体系处于非平衡态；“=”表示在孤立体系中给定过程已达平衡，任何能发生的过程必定是可逆过程，体系处于平衡态(ξ 代表反应进度，见 2.8 节)。

对于一个不处在物质平衡的任意封闭体系来说，它与环境有能量交换，在这种情况下，我们把体系加上环境组成一个总体，体系处于物质平衡的条件是总体熵最大。求总体熵，必须求环境熵。通常最方便的办法是只研究体系的热力学性质的改变，而不管环境的热力学性质的改变。这就是说，寻找一个能判断任一封闭体系中所发生的过程的方向和限度，并且只与体系有关的新状态函数。人们常常在两种情况下研究化学反应平衡，对有气体参加的化学反应，通常把物质放在体积固定的容器中，体系在恒温 T 和恒容 V 条件下达到平衡。对液相反应，通常体系是在大气压力或一定压力下，在恒温 T 和恒压 p 条件下达到平衡。为了寻找在这两个条件下的物质平衡的判据，我们根据 Clausius 不等式，引出体系的新状态函数——

自由能,用自由能来判断物质变化的方向和限度。

3.8.1 亥姆霍兹自由能

3.8.1.1 定义

根据封闭体系 Clausius 不等式(3-15)

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T_{环}}$$

在恒温条件下,$T_{环}=T_{体}=T=$常数,式(3-15)变为

$$TdS \geqslant \delta Q$$

$$d(TS) \geqslant \delta Q$$

将封闭体系热力学第一定律 $\delta Q = dU - \delta W$ 代入

$$-d(U-TS) \geqslant -\delta W \tag{3-42}$$

将状态函数$(U-TS)$称为 Helmholtz(亥氏)自由能,用符号 A 表示

$$A \equiv U - TS \tag{3-43}$$

A 也是状态函数,且是容量性质,具有能量量纲。

3.8.1.2 亥姆霍兹自由判据

封闭体系恒温条件下

$$-dA \geqslant -\delta W \tag{3-44}$$

该式表示在恒温过程中,发生的不可逆过程,其体系的亥氏自由能降低值大于体系对外所做的功。对可逆过程,体系亥氏自由能的减少值等于体系对外所做的最大功。因此亥氏自由能可理解为恒温条件下,封闭体系做功的本领。根本不能发生体系亥氏自由能减小值小于体系对外所做功的过程。

式(3-44)可表示为

$$-dA \geqslant -(-p_{外}dV + \delta W') \tag{3-45}$$

封闭体系恒温、恒容条件下

$$-dA \geqslant -\delta W' \tag{3-46}$$

$$dA \leqslant \delta W' \tag{3-47}$$

或

$$\Delta A \leqslant W'$$

封闭体系恒温、恒容、$W'=0$ 的条件下

$$\Delta A \leqslant 0 \tag{3-48}$$

3.8.2 吉布斯自由能

3.8.2.1 定义

封闭体系在恒温、恒压的条件下,$p_{外}=p=$常数,式(3-45)可表示为

$$-\mathrm{d}(U-TS) \geqslant -[-\mathrm{d}(pV)+\delta W']$$

$$-\mathrm{d}(U+pV-TS) \geqslant -\delta W' \tag{3-49}$$

$$-\mathrm{d}(H-TS) \geqslant -\delta W' \tag{3-50}$$

状态函数($H-TS$)称为 Gibbs(吉氏)自由能,用符号 G 表示:

$$G \equiv H-TS \equiv U+pV-TS \tag{3-51}$$

3.8.2.2　吉布斯自由能判据

封闭体系恒温、恒压条件下

$$-\mathrm{d}G \geqslant -\delta W'$$

$$\mathrm{d}G \leqslant \delta W' \tag{3-52}$$

或

$$\Delta G \leqslant W' \tag{3-53}$$

封闭体系恒温、恒压、$W'=0$ 条件下

$$\Delta G \leqslant 0 \tag{3-54}$$

封闭体系恒温、恒压只做体积功的条件下,过程的方向是向 Gibbs 自由能降低的方向进行,一直到 G 达到最小值不变为止,限度是 $\Delta G=0$。可表示为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \leqslant 0 \tag{3-55}$$

应该特别注意的是封闭体系仅仅是恒温的条件下,ΔA 判据可以用,ΔG 判据不能用。使用 ΔG 判据时,一定要满足封闭体系恒温、恒压的条件。

3.8.3　ΔA 与 ΔG 的求算

封闭体系

$$\Delta A = \Delta(U-TS) = \Delta U-(T_2S_2-T_1S_1) \tag{3-56}$$

$$\Delta G = \Delta(H-TS) = \Delta H-(T_2S_2-T_1S_1) \tag{3-57}$$

封闭体系恒温条件下

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \tag{3-58}$$

或用设计的可逆过程的体积功计算

$$\Delta A = W_{\mathrm{R}} \tag{3-59}$$

$$\Delta A = -\int_1^2 p\mathrm{d}V \quad (W'=0) \tag{3-60}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{3-61}$$

3.9　恒定组成封闭体系的热力学关系式

在这一节中,我们讨论恒定组成只做体积功的封闭体系的热力学函数之间的

关系。根据这些关系式，就能以容易测量的物理量来表示不容易或不能测定的热力学函数。

我们已学习的热力学函数定义式有：

$$H = U + pV \tag{3-62}$$

$$A = U - TS \tag{3-63}$$

$$G = H - TS \tag{3-64}$$

$$G = A + pV \tag{3-65}$$

易测量的物理量有：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{3-66}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{3-67}$$

$$\mu_{\text{J-T}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{3-68}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3-69}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{3-70}$$

3.9.1 热力学基本方程

对于组成恒定封闭体系只做体积功的可逆过程，由热力学第一定律有

$$\mathrm{d}U = \delta Q_{\mathrm{R}} + \delta W_{\mathrm{R}} = \delta Q_{\mathrm{R}} - p\mathrm{d}V$$

由热力学第二定律有

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T}$$

故得　$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{3-71}$$

根据定义 $H = U + pV$，　$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

将式(3-71)代入得　$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{3-72}$$

根据定义 $A = U - TS$，　$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

将式(3-71)代入得　$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \tag{3-73}$$

根据定义 $G = H - TS$，　$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

将式(3-72)代入得　$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{3-74}$$

式(3-71)、(3-72)、(3-73)、(3-74)是恒定组成封闭体系的热力学基本方程，又称为 Gibbs 方程。

Gibbs 方程适用的条件简单说是组成恒定、封闭体系、$W' = 0$。更详尽地可表

达为：

(1) 组成恒定封闭体系只做体积功的可逆过程(包括可逆相变化，可逆化学变化)。

(2) 没有不可逆相变化、化学变化时，对不可逆的 p、V、T 状态变化也适用。这是由于 U、H、A、S、G 是状态函数，仅与状态有关，组成恒定时，且仅是 T、p 或 T、V 或 p、V 的函数。以同一始态出发到达同一终态，可逆过程与不可逆过程的状态函数变化值是相同的。但对于不可逆 p、V、T 变化过程，$T\mathrm{d}S$ 不代表不可逆过程体系与环境交换的热，$p\mathrm{d}V$ 不代表不可逆过程的功。只有可逆过程，$T\mathrm{d}S$ 才代表热，$p\mathrm{d}V$ 才代表功。

(3) 没有不可逆的相变化和化学变化，若有，则四个等号改为"<"号。

从这四个方程可得到在一定条件下，某状态函数的偏微商等于体系的某一性质。

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \tag{3-75}$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \tag{3-76}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{3-77}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{3-78}$$

3.9.2 Maxwell 关系式

为实现用易测量物理量表示难测量物理量，要用 Maxwell 关系式。

设有一状态函数 $z = z(x, y)$，其全微分式为

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

令
$$M \equiv \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \qquad N \equiv \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

则
$$\mathrm{d}z = M\mathrm{d}x + N\mathrm{d}y$$

根据全微分的 Euler 倒易关系式有

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

将此结果应用于 Gibbs 公式

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V = M\mathrm{d}x + N\mathrm{d}y$$

式中 $M = T, N = -p, x = S, y = V$，得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

对其余三个 Gibbs 公式,也可得到另外三个热力学关系式,总共有如下四个关系式:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3-79}$$

式(3-79)中的四个关系式称为 Maxwell 关系式,前两个中没有 α、κ 或 C_p,很少有实际应用,而后两个是经常应用的,因为它们给出了在恒温下熵随压力或体积的变化与易测量的关系。

下面应用 Maxwell 关系式推导出 U、H、S、G 随温度或压力或体积的变化与直接可测性质 α、κ 和 C_p 的关系式。

3.9.2.1　U 与体积的关系

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{3-80}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa}$$

故

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha T}{\kappa} - p \tag{3-81}$$

对于理想气体,因 $pV = nRT$,故 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$ 代入式(3-80)得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V} - p = 0$。这正是 Joule 向真空膨胀实验的结果。若知道某一实际气体的状态方程,或已测得气体的 α 和 κ 值,则可利用式(3-81)求出该气体在一定 T、p 时的 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 值。对于 van der Waals 气体,$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a_0}{V_m^2}$。物质体系(气体、液体或固体)的 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 是一个十分重要的性质,称为内压力。

3.9.2.2 U 与压力的关系 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$

$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$ 相应于一个恒温变压过程。根据偏微分的定义及式(3-91):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

代入 Maxwell 关系式之一，$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -TV\alpha + pV\kappa \tag{3-82}$$

3.9.2.3 U 与温度的关系 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$

仍根据式(3-71)，得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

应用 $\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_\mathrm{R}}{T} = \frac{C_p\mathrm{d}T}{T}$，$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\alpha \tag{3-83}$$

3.9.2.4 H 与温度的关系 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

基本公式式(3-66)就是所需结果

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

3.9.2.5 H 与压力的关系 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$

根据式(3-72):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

代入 Maxwell 关系式之一，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -TV\alpha + V \tag{3-84}$$

3.9.2.6 S 与温度的关系 $(\partial S/\partial T)_p$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p/T \tag{3-85}$$

3.9.2.7　S 与压力的关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

Euier 倒易关系应用于 $dG = -SdT + Vdp$ 就可得到所需结果

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\alpha V \tag{3-86}$$

由于气体的压缩系数 α 比液体和固体的要大，而且在一般温度和压力下气体的 V 比液体和固体的大得多，故气体的熵随压力变化较液体和固体的要大。

3.9.2.8　G 与压力的关系 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

在 $dG = -SdT + Vdp$ 公式中，令 $dT = 0$，即在恒温条件下就得到所需的结果

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{3-87}$$

由于液体和固体的 V 是相当小的，因此它们的 G 受压力影响较小，通常可不予考虑。

3.9.2.9　G 与温度的关系 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

在恒压条件下，从 $dG = -SdT + Vdp$ 公式可得到

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \tag{3-88}$$

由于热力学不能确定熵的绝对值，只能计算熵变，故式(3-88)在热力学中是没有意义的，也不能测量出体系的 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ 值。但从式(3-88)可得

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \tag{3-89}$$

因为

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p = -S_2 - (-S_1) = -\Delta S$$

式(3-89)有直接的物理意义，并有实用价值。

此外，在恒定 p 时，$\frac{G}{T}$ 对 T 微分可得

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = \frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - G}{T^2} = \frac{-TS - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \tag{3-90}$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad 或 \quad d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H dT}{T^2} \tag{3-91}$$

式(3-90)和(3-91)均称为 Gibbs-Helmholtz 公式。若知道了恒压下某一温度的 ΔG 值,可应用式(3-90)求出另一温度的 ΔG 值。只有当 ΔH 与温度无关时,计算才简便,积分式(3-91)可得

$$\int_1^2 d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\int_1^2 \frac{\Delta H}{T^2} dT \tag{3-92}$$

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = \Delta H\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \Delta H\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \tag{3-93}$$

3.9.3　ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 和 ΔG 的计算

3.9.3.1　组成恒定封闭体系只做体积功无相变化、无化学变的简单 p、V、T 变化过程

1) ΔU 的计算　　$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$

将式(1-83)和(1-82)代入得

$$\Delta U = \int_1^2 (C_p - pV\alpha) dT + \int_1^2 (pV\kappa - TV\alpha) dp \tag{3-94}$$

2) ΔH 的计算　　$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

将式(3-66)和(3-84)代入得

$$\Delta H = \int_1^2 C_p dT + \int_1^2 (V - TV\alpha) dp \tag{3-95}$$

3) ΔS 的计算　　$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right) dp$

将式(3-85)和(3-86)代入得

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT - \int_1^2 \alpha V dp \tag{3-96}$$

对理想气体,$C_p = nC_{p,m}$,$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{Vp}$代入得到与式(3-24)相同的结果。

4) ΔA 的计算　　$\Delta A = -\int_1^2 S dT - \int_1^2 p dV$ (3-97)

对恒温过程　　$\Delta A = -\int_1^2 p dV$ (3-98)

或　　$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ (3-99)

5) ΔG 的计算　　$$\Delta G = -\int_1^2 S\mathrm{d}T + \int_1^2 V\mathrm{d}p \tag{3-100}$$

对恒温过程

$$\Delta G = \int_1^2 V\mathrm{d}p \tag{3-101}$$

或

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{3-102}$$

3.9.3.2　相变过程

1) 恒温恒压可逆相变

对于可逆相变过程,式(3-73)和(3-74)仍可适用。

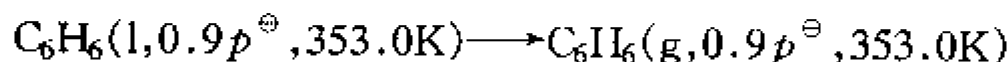
$$\Delta G = 0$$

$$\Delta A = -\int_1^2 p\mathrm{d}V = -p(V_2 - V_1)$$

2) 恒温恒压不可逆相变

对于不可逆相变,上述四个 Gibbs 方程不能适用,必须计算可逆过程求状态函数的变化值。

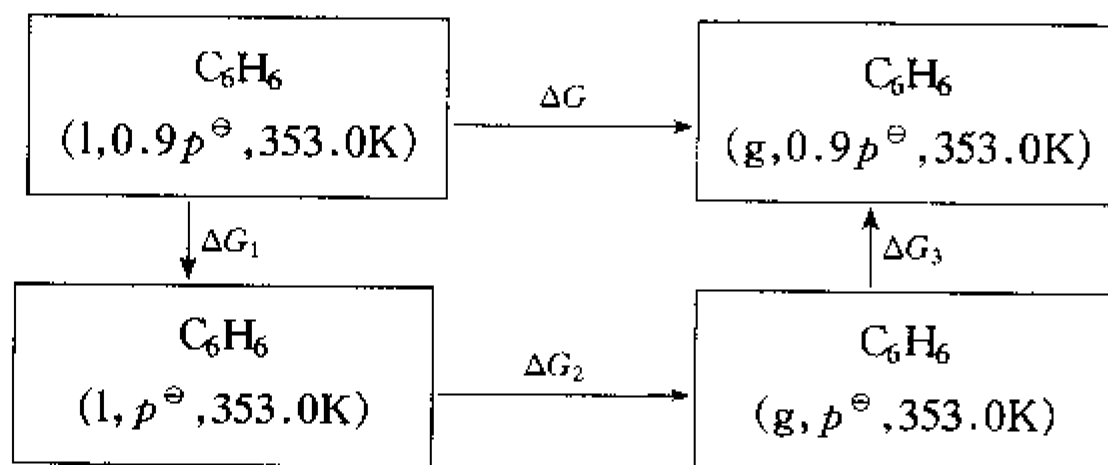
例 3-2　今有 1mol 苯,发生下列相变



$$C_6H_6(\mathrm{l}, 0.9p^\ominus, 353.0\mathrm{K}) \longrightarrow C_6H_6(\mathrm{g}, 0.9p^\ominus, 353.0\mathrm{K})$$

其中,353.0K 是苯的正常沸点,且蒸气为理想气体,求此相变过程的 ΔA、ΔG,并判断在题设温度下哪个相稳定?

解　上述相变为不可逆相变,应设计下述可逆过程



$$\Delta G_1 = V_m^l(p^\ominus - 0.9p^\ominus)$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_1^2 V\mathrm{d}p = RT\ln\frac{0.9p^\ominus}{p^\ominus} = RT\ln 0.9$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = \Delta G_3 (\Delta G_1 \ll \Delta G_3)$$

$$= RT\ln 0.9 = -308.7\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - (p_2V_g - p_1V_l) \approx \Delta G - p_2V_g$$

$= \Delta G - RT = -308.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 2.94\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -311.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

在恒温恒压条件下，$\Delta G<0$，故上述相变为不可逆过程，气相稳定。

或用 $\Delta A \leqslant W$ 判据

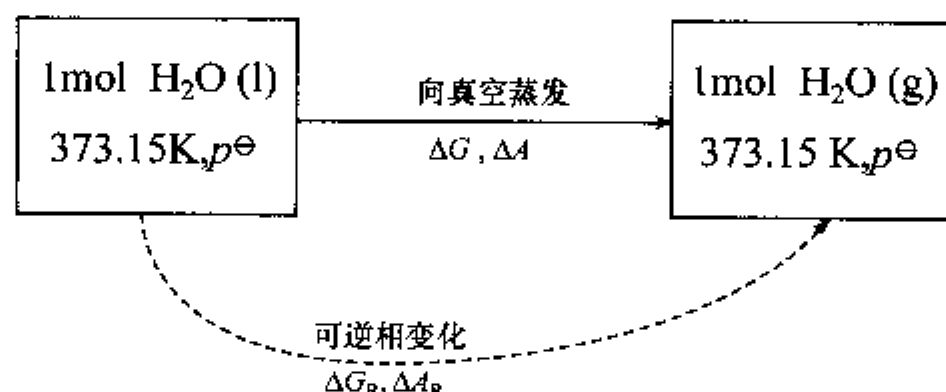
$$W = -p_{外}\Delta V = -p_{外}(V_g - V_l) \approx -pV_g = -nRT = -2.94\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在恒温条件下，$\Delta A < W$，故上述相变为不可逆过程，气相稳定。

3) 恒温非恒压不可逆相变

例3-3　1mol373.15K、$p^{\ominus}$的液态水在恒温373.15K条件下向真空蒸发为1mol 373.15K、$p^{\ominus}$的水蒸气，求此过程的 ΔA、ΔG，并判别该过程能否自发发生？

解　该过程为不可逆相变，Gibbs方程不适用，需设计可逆过程求状态函数变化值



$$\Delta G = \Delta G_R = 0$$

$$\Delta A = \Delta A_R = -\int_1^2 p\mathrm{d}V = -p(V_g - V_l) \approx -pV_g \approx -nRT$$

$$= -3\ 102.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

因为不满足恒温恒压条件，故 ΔG 判据不能用。满足恒温可用 $\Delta A \leqslant W$ 判据，向真空蒸发过程，$W=0$，满足 $\Delta A < W$，故此过程能自发发生。

3.10　化　学　势

3.10.1　组成变化均相封闭体系的热力学基本方程

在本节中，将导出适用于只做体积功、组成变化的封闭体系的热力学关系式。

首先讨论均相体系。设体系处于热平衡和力学平衡，但不处于物质平衡。在这种体系内由于发生不可逆的相变化或化学变化，因而其组成是不恒定的，但由于是封闭体系，故体系的总量是固定的。由于体系处于热平衡和力学平衡，所以体系的温度和压力有确定的数值。体系的热力学状态可由 T、p、n_1、n_2、…、n_k 的数值确定，$n_i(i=1,2,\cdots,k)$是均相体系中 k 个组分的物质的量。如3.7中所述，虽然

体系不处于物质平衡,但体系的状态函数 U、S 仍有意义。状态函数 U、H、A、G 各自均可表示为 T、p、n_i 的函数。

在体系发生不可逆相变化和化学变化的任一瞬间,体系的自由能 G 是 T、p、n_i 的函数,即 $G=G(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k)$。设由于微小的不可逆相变化或化学变化,引起体系的 T、p、n_i 发生一个微小量变化 $\mathrm{d}T,\mathrm{d}p,\mathrm{d}n_1$。因 G 是状态函数,故其全微分表示式为

$$\mathrm{d}G=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_{j\neq 1}}\mathrm{d}n_1+\cdots+\left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_{j\neq k}}\mathrm{d}n_k \tag{3-103}$$

式中偏微分下标 n 表示所有组分的物质的量都固定不变。下标 $n_{j\neq i}$ 表示除 n_i 以外的其余组分的物质的量都固定不变。对于恒定组成封闭体系,已有

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$$

当 n_i 都固定不变时,式(3-103)变成　$\mathrm{d}G=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}\mathrm{d}p$

两式相比,得到

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}=-S\qquad\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}=V \tag{3-104}$$

因此,式(3-103)可写成

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\sum_{i=1}^{k}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}\mathrm{d}n_i \tag{3-105}$$

因为 G 是状态函数,其始末态之间的改变值 $\mathrm{d}G$ 与连结始态($T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k$)和末态($T+\mathrm{d}T,p+\mathrm{d}p,n_1+\mathrm{d}n_1,n_2+\mathrm{d}n_2,\cdots,n_k+\mathrm{d}n_k$)之间的途径无关,所以相同始末态之间的可逆过程的 $\mathrm{d}G$ 与不可逆过程的 $\mathrm{d}G$ 是相同的。因此,式(3-105)适用于只做体积功的封闭体系内任意的组成变化过程,不必考虑是否可逆。

定义 μ_i 为均相封闭体系中组分 i 的**化学势**,则

$$\mu_i\equiv\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{3-106}$$

这样,式(3-105)可写成

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\sum_{i=1}^{k}\mu_i\mathrm{d}n_i \tag{3-107}$$

式(3-107)是化学热力学的基本公式,它适用于处于热平衡和力学平衡(但不处于物质平衡)的,只做体积功的均相封闭体系的任一过程

自 $G\equiv U+pV-TS$,有

$$\mathrm{d}G=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p-T\mathrm{d}S-S\mathrm{d}T$$
$$\mathrm{d}U=\mathrm{d}G-p\mathrm{d}V-V\mathrm{d}p+T\mathrm{d}S+S\mathrm{d}T$$

应用式(3-107)得
$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{3-108}$$
式(3-108)的适用条件与式(3-107)同。若 $\mathrm{d}S=0,\mathrm{d}V=0$,则得到化学势的另一种表达式
$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} \tag{3-109}$$
应该特别注意,式(3-106)与式(3-109)中的固定变数不同。因此
$$\mu_i \neq \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$
从式(3-103)可得
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -p \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T \tag{3-110}$$
同样可以得到 $\mathrm{d}H$ 和 $\mathrm{d}A$ 的类似表达式。这些表达式总结如下:
$$\begin{aligned}
\mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i, \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} \\
\mathrm{d}H &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i, \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}} \\
\mathrm{d}A &= - S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i, \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} \\
\mathrm{d}G &= - S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i, \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}
\end{aligned} \tag{3-111}$$
这些公式的适用条件均与式(3-107)同,它们也称为 Gibbs 公式,都是化学热力学的基本公式。式中 μ_i 是相等的。

3.10.2　化学势

状态函数 G 是 $T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k$ 的函数,因此偏微商 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$ 也是这些变数的函数,即 $\mu_i=\mu_i(T,p,n_i)$。某一均相封闭体系中组分 i 的化学势 μ_i 是一状态函数,它决定于体系的温度、压力和组成。因为 μ_i 是两个广度性质之比,所以它是一个强度性质。化学势 μ_i 的物理意义在于,它表示均相封闭体系中,在恒温恒压其他组分不改变的条件下,改变第 i 组分 $\mathrm{d}n_i$ 所引起体系 Gibbs 自由能的变化率,称为该 i 组分的化学势,它将表示第 i 组分化学反应能力的大小。化学势或表示为在恒温、恒压、恒定组成的无限大量的体系中,改变 1 mol i 组分所引起体系 Gibbs 自由能的变化。应该特别注意:

$$\mu_i \neq \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \qquad \mu_i \neq \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

最简单的体系是均相单组分体系即纯物质,例如纯水、纯银或纯氧气。令 $G_{m,i}(T,p)$ 是纯物质 i 在温度为 T、压力为 p 时的摩尔吉氏自由能。因为 G 是广度性质,所以 $G = n_i G_{m,i}(T,p)$,微分此式得

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p} = G_{m,i} \tag{3-112}$$

即对纯物质来说,μ_i 就是摩尔吉氏自由能。但是,对均相多组分体系(即溶液)来说,例如水溶液,体系中组分 i 的 μ_i 不等于纯物质 i 的摩尔吉氏自由能。这是由于溶液中分子间的相互作用不同于纯物质中分子间的相互作用。

3.10.3　组成变化的多相封闭体系热力学基本方程

对于只作体积功,组成变化的多相封闭体系,讨论其热力学关系式如下。因为状态函数 G 是体系的广度性质,如果体系是多相的,则各相的 G 的总和就是整个多相体系的 G。令 G^α 是 α 相的吉氏自由能,G 是整个多相体系的吉氏自由能,则 $G = \sum_\alpha G^\alpha$。微分此式得 $dG = \sum_\alpha dG^\alpha$。因此

$$dG = -\sum_\alpha S^\alpha dT + \sum_\alpha V^\alpha dp + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \tag{3-113}$$

因为体系已处于热平衡和力学平衡,所以整个多相体系的各相的温度和压力彼此相等。式(3-113)可表示为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \tag{3-114}$$

类似地有

$$dA = -SdT - pdV + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \tag{3-115}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \tag{3-116}$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \tag{3-117}$$

3.10.4　化学势判据

根据封闭体系只做体积功恒温恒压 Gibbs 自由能判据,应有

$$dG_{T,p} = \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \leqslant 0 \tag{3-118}$$

“<”表示能发生且是不可逆过程或此条件下能自发发生。“=”表示体系已达平衡,只能发生可逆过程。将这一判据应用于相变化和化学变化。

3.10.4.1 相变化的方向和限度

假设有 dn_i^β 的组分从 β 相迁移到 δ 相，对这一微小变化过程，式(3－118)可写成

$$\mu_i^\beta dn_i^\beta + \mu_i^\delta dn_i^\delta \leqslant 0$$

根据封闭体系物质的总数量不变，应有

$$dn_i^\beta = - dn_i^\delta$$

$$- \mu_i^\beta dn_i^\delta + \mu_i^\delta dn_i^\delta \leqslant 0$$

$$(\mu_i^\delta - \mu_i^\beta) dn_i^\delta \leqslant 0$$

因为 $dn_i^\delta \neq 0$，同时 $dn_i^\delta > 0$，因此相变化的化学势判据为

$$\mu_i^\delta - \mu_i^\beta \leqslant 0$$

或表示为

$$\mu_i^\beta \geqslant \mu_i^\delta \tag{3-119}$$

这就是说，组分 i 从化学高的 β 相自动迁移到化学势低的 δ 相(犹如水从高水位自动流到低水位)。物质从一相迁移到另一相的过程，一直进行到物质在两相中的化学势相等为止。

3.10.4.2 化学变化的方向和限度

现讨论已处于热平衡、力学平衡、相平衡的化学反应体系。因为在相平衡时，组分 i 的化学势在各相中均相同，即 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\delta = \cdots = \mu_i$，所以上标 α 可以省掉，得到

$$\sum_i \sum_\alpha \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = \sum_i [\mu_i (\sum_\alpha dn_i^\alpha)] = \sum_i \mu_i dn_i$$

式中 dn_i 是多相封闭体系中组分 i 的总物质的量的变化。这样式(3－118)可表示为

$$dG_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i \leqslant 0 \tag{3-120}$$

将 $dn_i = \nu_i d\xi$ 代入得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \leqslant 0 \tag{3-121}$$

这就是封闭体系只做体积功恒温恒压条件下，化学变化的方向从化学势高的向化学势低的方向进行，直到反应物的化学势与产物的化学势相等为止。

同理可得到封闭体系只做体积功恒温恒容条件下的化学势判据。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_i \nu_i \mu_i \leqslant 0 \tag{3-122}$$

同理有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = \sum_i \nu_i \mu_i \leqslant 0 \qquad (3-123)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \leqslant 0 \qquad (3-124)$$

3.11　气体的化学势

3.11.1　纯理想气体的化学势

设有1mol纯理想气体B,温度为T,压力为p,它的摩尔吉氏自由能$G_{m,B}$仅决定于T和p。对一定量纯物质有热力学基本公式

$$dG^* = -S^* dT + V^* dp$$

上标“*”表示物质处于纯态(以下同,有时省略)。对1mol纯物质来说,

$$dG_m^* = -S_m^* dT + V_m^* dp$$

如上所述,对纯物质来说,化学势等于摩尔吉氏自由能,即$\mu^* = G_m^*$。因此,对1mol纯理想气体B,在T和p下,应有热力学关系式

$$d\mu_B^* = dG_{m,B}^* = -S_{m,B}^* dT + V_{m,B}^* dp$$

在恒温条件下,上式变为

$$d\mu_B^* = V_{m,B}^* dp$$

理想气体的状态方程式为$V_m^* = RT/p$,代入上式得

$$d\mu_B^* = RT dp/p = RT d\ln p$$

假设纯理想气体B从状态1恒温变化到状态2。积分上式得

$$\int_1^2 d\mu_B^* = RT\int_1^2 d\ln p$$

$$\mu_B^*(T,p_2) - \mu_B^*(T,p_1) = RT\ln\frac{p_2}{p_1} \qquad (3-125)$$

由于$G_m^*(\mu^*)$的绝对值无法求得,故在热力学中人们选择一个标准态。令p_1为标准态的$p^\ominus$,则式(3-125)变为

$$\mu_B^*(T,p_2) - \mu_B^*(T,p^\ominus) = RT\ln\frac{p_2}{p^\ominus}$$

纯理想气体的标准态规定为气体的压力$p = 10^5$Pa(在热力学中任一状态函数的上标带“$\ominus$”者均表示物质处于标准态的值),温度T是任意给定值。因此通式为

$$\mu_B^*(T,p) = \mu_B^*(T,p^\ominus) + RT\ln(p/p^\ominus)$$

由于气体的压力$p^\ominus$已规定为10^5Pa,故$\mu^*(T,p^\ominus)$只是温度T的函数,可写作

$\mu_B^{*,\ominus}(T)$，称为纯理想气体 B 的标准化学势，上式可写成

$$\mu_B^*(T,p) = \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln(p/p^{\ominus}) \qquad (3-126)$$

式(3-126)就是纯理想气体 B 的化学势公式。

3.11.2 混合理想气体的化学势

对理想气体混合物，由于气体分子间除碰撞外，无别的相互作用。因而混合理想气体中每一种组分气体的行为与该组分气体单独存在并占有与混合气体相同体积时的行为相同。因此在混合气体中，某组分气体 B 的化学势 μ_B 也就与该组分气体在纯态时的化学势 μ_B^* 相同，即

$$\mu_B(T,p_B) = \mu_B^*(T,p_B) = \mu_B^{*,\ominus}(T) + RT\ln\frac{p_B}{p^{\ominus}} \qquad (3-127)$$

式中 p_B 是气体 B 在混合气体中的分压；$\mu_B^{*,\ominus}(T)$是气体 B 在纯态时，温度 T，压力为 10^5Pa 时的化学势(即纯理想气体 B 在温度为 T 的标准化学势)，也是混合理想气体中组分气体 B 在温度为 T，分压为 10^5Pa 时的化学势，即 $\mu_B^{*,\ominus}=\mu_B^{\ominus}$。由于 $p^{\ominus}$已规定为 10^5Pa，故 $\mu_B^{\ominus}$ 也只是温度的函数。式(3-127)可写成

$$\mu_B(T,p_B) = \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln\left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right) \qquad (3-128)$$

3.11.3 纯实际气体的化学势

纯理想气体 B 的化学势表达式为

$$d\mu_B^* = RT d\ln p$$

对纯实际气体，人们采取相似的表达式，即

$$d\mu_B^* = RT d\ln f \qquad (3-129)$$

式中 f 称为逸度(fugacity)，其量纲与压力相同，SI 单位也为 Pa。两式相比，可以看出，理想气体的逸度 f 与其压力 p 有正比例关系。为方便起见，人们选定两者的比例系数为 1，即 $f/p=1$，即理想气体的逸度等于其压力。对实际气体，逸度表示实际气体与理想气体在压力上的不同，即 $f/p\neq1$。但是在极低压力下，实际气体的性质接近理想气体的性质，其逸度也接近压力。当 $p\to0$ 时，$f\approx p$，即

$$\lim_{p\to0}(f/p) = 1 \qquad (3-130)$$

式(3-129)和式(3-130)的联合，就是逸度的定义式。气体的逸度起着与压力相同的作用。从这个意义上来说，逸度就是有效压力(effective pressure)。对实际气体来说，其逸度与压力有偏差，令比值

$$f/p \equiv \gamma \quad 或 \quad f = \gamma p \qquad (3-131)$$

式中 γ 称为逸度系数(fugacity coefficient),它代表实际气体与理想气体的偏差的量度。γ 为无量纲的量,不仅与气体的温度和压力有关,而且还与气体的本性有关。在常温下,压力较低时 $\gamma<1$,压力较高时 $\gamma>1$,压力趋于零时 $\gamma\to1$。

实际气体 B 的化学势表达式的积分式为

$$\int_1^2 \mathrm{d}\mu_B^* = \int_1^2 RT\mathrm{d}\ln f$$

$$\mu_B^*(T,p_2) - \mu_B^*(T,p_1) = RT\ln(f_2/f_1)$$

纯实际气体的标准态选取为 $p^\ominus=10^5\mathrm{Pa}$,而且 $f^\ominus=p^\ominus=10^5\mathrm{Pa}$。因此,当 $f_1=f^\ominus$ 时,上式变为

$$\mu_B^*(T,p) - \mu_B^*(T,p^\ominus) = RT\ln(f/p^\ominus)$$

或

$$\mu_B^*(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(f/p^\ominus) \tag{3-132}$$

式(3-132)就是纯实际气体的化学势公式。式中 $\mu_B^\ominus(T)$ 是温度为 T,逸度为 $f=p^\ominus=10^5\mathrm{Pa}$ 时纯实际气体 B 的化学势,即纯实际气体 B 的标准化学势,它也只是温度 T 的函数。纯实际气体的标准态是 $p^\ominus=10^5\mathrm{Pa}$,而又要满足 $f^\ominus=p^\ominus$,即 $\gamma=1$。这是一个假想状态,客观上并不存在这样的一个状态。如图 3-5 所示,理想气体的标准态为 $p^\ominus=10^5\mathrm{Pa}$,即 I 点所代表的状态,而实际气体的标准态也是 I 点所代表的状态,即 $f^\ominus=p^\ominus=10^5\mathrm{Pa}$,$\gamma=1$,并不是 $f=10^5\mathrm{Pa}$ 的 R 点所代表的状态。因为 R 点的状态,虽然 $f=10^5\mathrm{Pa}$,但 $p\neq10^5\mathrm{Pa}$,$\gamma\neq1$。由此可见,实际气体的标准态就是理想气体的标准态。只是对实际气体来说,这个状态是假想态,实际上是不可能存在的(在 $f^\ominus=p^\ominus=10^5\mathrm{Pa}$ 时,γ 不可能等于 1,即气体不能看作理想气体)。由式(3-132)可知,实际气体在 $f=p^\ominus$ 时,其化学势 μ_B^* 也正好等于 $\mu_B^\ominus$。但这只是化学势在数值上的相等,并非状态的相同。不能将 $f=p^\ominus$ 的实际气体(其中 $p\neq10^5\mathrm{Pa}$,$\gamma\neq1$)的状态当作标准态。$f=10^5\mathrm{Pa}$ 的实际气体与 $p=10^5\mathrm{Pa}$,$\gamma=1$,具有理想气体性质的实际气体,两者的 $\mu=\mu^\ominus$ 虽然相同,但其他热力学性质,如 H_m、S_m 等两者却不会相同。

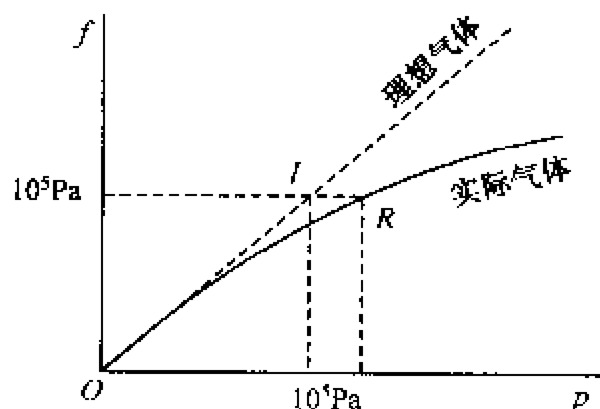


图 3-5　气体的标准态

比较式(3-126)和式(3-132)可以看出，实际上是采用了对实际气体的压力进行修正的方法，即乘上一个校正系数(称为逸度系数 γ)，使理想气体的化学势表达式也适用于实际气体。逸度的含义是，压力为 p 值的实际气体对化学势的贡献，与压力为 f 值的理想气体相同。

3.11.4　混合实际气体的化学势

为了得到与混合理想气体的化学势表达式相似的混合实际气体的化学势表达式，我们定义混合实际气体中某组分气体 B 的逸度 f_B 在恒温恒组成下满足下列微分关系式：

$$d\mu_B = RT d\ln f_B \tag{3-133}$$

及

$$\lim_{p\to 0}\frac{f_B}{p_B} = \lim_{p\to 0}\frac{f_B}{x_B p} = 1 \tag{3-134}$$

这里应用了 Dalton 分压定律 $p_B = x_B p$，式中 x_B 和 μ_B 分别为混合实际气体中组分 B 的摩尔分数和化学势，p 是混合气体的总压力，p_B 是组分 B 的分压。这里 $p\to 0$，系指总压力趋于零。混合气体中组分 B 的逸度系数 γ_B 定义为

$$\gamma_B \equiv f_B/p_B \tag{3-135}$$

当 $p\to 0$ 时(注意，不是 $p_B\to 0$)$\gamma_B\to 1$。显然 γ_B 是混合气体的温度 T，压力 p 和组成的函数。对于混合理想气体来说，$\gamma_B = 1$，而对于混合实际气体来说，γ_B 可以等于 1，也可以小于 1 或大于 1。

积分式(3-133)得

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(f_B/p^\ominus) \tag{3-136}$$

式中 $\mu_B^\ominus(T)$ 为混合气体中组分气体 B 在温度 T 的标准化学势，也是假想的理想气体 B 在温度 T 的标准化学势，即 $f_B = p^\ominus = 10^5\,\mathrm{Pa}$，$\gamma_B = 1$。对同一种实际气体 B 来说，其纯态的标准化学势 $\mu_B^{*,\ominus}(T)$ 与其在混合气体中的标准势 $\mu_B^\ominus(T)$ 是相同的。

总而言之，对气态物质 B 来说，不管是理想气体，还是实际气体；不管是纯态；还是混合气体中的气态组分，其标准化学势 $\mu_B^\ominus(T)$ 都是在温度 T 和标准压力 $p^\ominus = 10^5\,\mathrm{Pa}$ 时的纯理想气体物质 B 的化学势。只是对实际气体来说，该标准态是一个假想的纯气态而已。

3.11.5　纯气体逸度的计算

纯气体逸度的计算有多种方法，例如，(1)将实际气体的已知状态方程式代入 $d\mu_B = V_{m,B}dp = RTd\ln f_B$ 中，求出纯气体 B 的逸度 f_B；(2)从实际气体与理想气体的偏差，通过实验数据作图求算的图解积分法；(3)根据对比状态原理，求出 f_B；以

及其他经验方法。比较简单而常用的方法是对比状态原理法。

在恒温下,1mol 纯实际气体 B 的化学势 μ_B^* 与其压力 p 的关系式为

$$d\mu_B^{*r} = V_{m,B}^r dp$$

1mol 纯理想气体 B 的化学势 μ_B^{*id} 与其压力的关系式为

$$d\mu_B^{*id} = V_{m,B}^{id} dp$$

两式相减得　$$d\mu_B^{*r} - d\mu_B^{*id} = (V_{m,B}^r - V_{m,B}^{id})dp$$

因为　$$d\mu_B^{*r} = RT d\ln f_B \quad d\mu_B^{*id} = RT d\ln p$$

所以　$$d\ln f_B - d\ln p = \frac{1}{RT}(V_{m,B}^r - V_{m,B}^{id})dp \tag{3-137}$$

在压力趋于零的 p^+ 到压力为 p 之间积分上式,并考虑到在压力趋于零时实际气体的逸度等于其压力,即 $f_B^+ = p^+$,可得

$$\ln\frac{f_B}{p} = \frac{1}{RT}\int_{p^+}^{p}(V_{m,B}^r - V_{m,B}^{id})dp$$

应用压缩因子 Z 的定义式,$Z \equiv \dfrac{pV_{m,B}^r}{RT} = \dfrac{V_{m,B}^r}{V_{m,B}^{id}}$

$$V_{m,B}^r - V_{m,B}^{id} = \frac{ZRT}{p} - \frac{RT}{p} = \frac{(Z-1)RT}{p}$$

因此　$$\ln\gamma_B = \int_0^p (Z-1)d\ln p$$

由于 $p = p_r p_c$(这里 p_r 代表对比压力,p_c 代表临界压力),因此

$$\ln\gamma_B = \int_0^{p_r}(Z-1)d\ln p_r \tag{3-138}$$

式(3-138)表明,在相同对比温度 T_r 和对比压力 p_r 下,所有气体具有相同的逸度系数。根据式(3-138),可以绘出 $\gamma = f(p_r, T_r)$ 图,也就是说,可以从 Hougen-Watson 压缩因子图绘制出普适于任何气体的逸度系数图,此图称为 Newton 图,如图 3-6 所示。

3.11.6　混合气体逸度的计算

混合气体中各组分气体的分子间相互作用不同于纯气体中同类分子间相互作用。因此,纯气体的逸度不同于该气体在混合气体中的逸度。G.N.Lewis 假定

$$f_B \approx x_B f_B^*(T, p) \tag{3-139}$$

式中 f_B 为混合气体中组分 B 的逸度;f_B^* 为同温下纯组分 B 在其压力等于混合气体的总压力时的逸度;x_B 为组分 B 在混合气体中的摩尔分数。由于

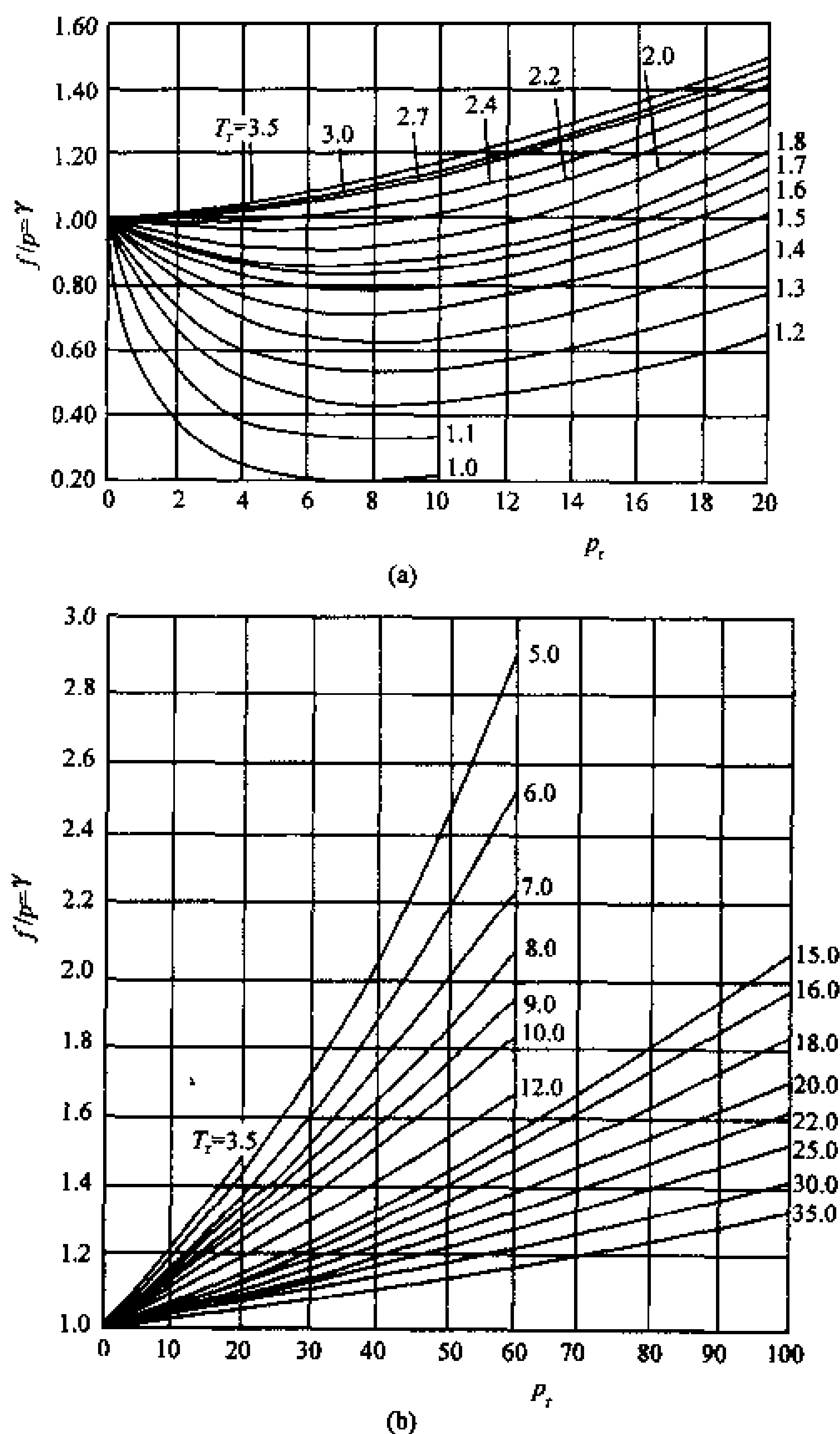


图 3-6 Newton 图

$$f_B^* = \gamma_B^*(T, p)p$$

$$f_B = \gamma_B p_B = \gamma_B x_B p$$

代入式(3-139)得

$$\gamma_B \approx \gamma_B^*(T, p)$$

这样就近似地解决了混合气体中各组分的逸度计算问题。式中 γ_B 是混合气体中

组分 B 的活度系数；$\gamma_B^*(T,p)$是纯气体 B 在混合气体的温度 T 和总压力 p 时的逸度系数。

实际气体的逸度 f_B 还可以用气体的 $p-V-T$ 关系来定义。由式(3-138)和式(3-136)可得

$$\begin{aligned}\mu_B^{id}-\mu_B^r &= RT\ln(p_B/f_B)\\ &= RT\ln(x_Bp/f_B)\\ &= \int_p^0 V_{m,B}^r dp + \int_0^p V_{m,B}^{id} dp\\ &= \int_p^0 V_{m,B}^r dp + \int_0^p RT dp/p\\ &= \int_p^0 \left(V_B^r - \frac{RT}{p}\right) dp\end{aligned}$$

因此，f_B 的定义式为

$$f_B = x_B p \exp\left\{\int_0^p \left(\frac{V_B}{RT}-\frac{1}{p}\right)dp\right\} \tag{3-140}$$

利用式(3-140)，可以通过 $p-V-T$ 的实验数据或状态方程式求得逸度。式中 V_B 是混合气体中组分 B 的偏摩尔体积，对于纯气体 B 来说 $V_B=V_{m,B}$(见 6.2 节)。当 $x_B=1$ 时 $f_B=f_B^*$。

将式(3-140)代入式(3-136)，可得气态物质 B 的化学势 μ_B 的通用表达式如下：

$$\begin{aligned}\mu_B(g,T,p,x_c) &= \mu_B^{\ominus}(g,T) + RT\ln(x_Bp/p^{\ominus})\\ &\quad + \int_0^p \{V_B(g,T,p,x_c) - RT/p\}dp \end{aligned}\tag{3-141}$$

式中 $\mu_B(g,T,p,x_c)$和 $V_B(g,T,p,x_c)$分别代表在温度 T 和压力 p 时，一组摩尔分数为 $x_c(x_A、x_B、x_c\cdots)$的混合气体中气态物质 B 的化学势和偏摩尔体积。由式(3-141)可以知道，$\mu_B(g,T,p,x_c)=\mu_B^{\ominus}(g,T)$的条件为

$$p = p^{\ominus} \quad x_B = 1 \quad V_B(T,p,x_c) = RT/p$$

上述条件也是气态物质 B 的标准化学势的物理意义。从式(3-141)，加上相应的限制条件后，可以分别导出式(3-126)、式(3-128)、式(3-132)和式(3-136)，其中的 $\mu_B^{\ominus}(g,T)$的物理意义不变。例如，加上限制条件 $x_B=1$，$V_B=V_B^*=V_{m,B}=RT/p$，式(3-141)变为式(3-126)。

例 3-4　二氧化碳服从下列对比状态方程式

$$Z = p\frac{V_m}{RT} = 1 + \frac{9}{128}\cdot\frac{pT_c}{p_cT}\left(1-6\frac{T_c^2}{T^2}\right)$$

已知 CO_2 的 $T_c=304.3K$，$p_c=73.0\times10^5Pa$。(a)计算 150℃ 和 50×10^5Pa 下 CO_2

的逸度；(b)利用 Newton 图求出 CO_2 在 150℃ 和 50×10^5Pa 下的逸度。

解 (a)

$$\mathrm{d}\ln f=\mathrm{d}\ln p+\frac{1}{RT}(V_m^r-V_{ml}^{id})\mathrm{d}p$$

$$V_m^r=\frac{RT}{p}+\frac{9}{128}\cdot\frac{T_cR}{p_c}\left(1-6\frac{T_c^2}{T^2}\right)$$

$$V_m^{id}=\frac{RT}{p}$$

$$\mathrm{d}\ln f=\mathrm{d}\ln p+\frac{9T_c}{128p_cT}\left(1-6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\mathrm{d}p$$

在压力趋于零与压力为 p 之间积分上式，并考虑到压力趋于零时逸度可用压力代替，则得

$$\ln f=\ln p+\frac{9T_c}{128p_cT}\left(1-\frac{6T_c^2}{T^2}\right)p$$

将已知数据代入上式，解得 $f=46.4\times10^5$Pa。

(b) $p_r=50/73=0.68$，$T_r=\dfrac{423.15}{304.3}=1.39$

从 Newton 图查得 $\gamma=0.93$

$$f=\gamma p=0.93\times50=46.5\times10^5\text{Pa}$$

例 3-5 证明 van der Waals 气体的逸度可由下面公式算出

$$\ln f=\ln\frac{RT}{V_m-b_0}+\frac{b_0}{V_m-b_0}-\frac{2a_0}{RTV_m}$$

解 根据逸度的定义和实际气体的化学势公式

$$\mathrm{d}\mu=RT\mathrm{d}\ln f=V_m\mathrm{d}p$$

根据 van der Waals 公式

$$p=\frac{RT}{V_m-b_0}-\frac{a_0}{V_m^2}$$

因此

$$RT\ln\frac{f}{f^+}=\int_{p^+}^{p}V_m\mathrm{d}\left(\frac{RT}{V_m-b_0}-\frac{a_0}{V_m^2}\right)$$

$$=RT\int_{V_m^+}^{V_m}\left[\frac{2a_0}{RTV_m^2}-\frac{V_m}{(V_m-b_0)^2}\right]\mathrm{d}V$$

$$=RT\int_{V_m^+}^{V_m}\left[\frac{2a_0}{RTV_m^2}-\frac{1}{(V_m-b_0)}-\frac{b_0}{(V_m-b_0)^2}\right]\mathrm{d}V$$

$$=RT\left[-\frac{2a_0}{RTV_m}-\ln(V_m-b_0)-\frac{b_0}{V_m-b_0}\right]_{V_m^+}^{V_m}$$

$$= RT\left[\frac{b_0}{V_m - b_0}\left(1 - \frac{V_m - b_0}{V_m^+ - b_0}\right) - \ln(V_m - b_0) + \ln(V_m^+ - b_0) - \frac{2a_0}{RTV_m}\left(1 - \frac{V_m}{V_m^+}\right)\right]$$

当 $p^+ \to 0$ 时，$f^+ = p^+$，$\frac{V_m}{V_m^+}$ 和 $\frac{V_m - b_0}{V_m^+ - b_0}$ 都远远小于 1，而且可以认为 $p^+(V_m^+ - b_0) = RT$，则可得

$$\ln f = \ln RT - \frac{2a_0}{RTV_m} - \ln(V_m - b_0) + \frac{b_0}{V_m - b_0}$$

$$= \ln\frac{RT}{V_m - b_0} + \frac{b_0}{V_m - b_0} - \frac{2a_0}{RTV_m}$$

当 $a_0 \to 0$，$b_0 \to 0$ 时，$f \to p$，气体成为理想气体。

例 3-6　1mol 某气体的状态方程式为

$$pV_m = RT + bp$$

式中 b 为大于零的常数。试求此气体在 T 和 p 时的逸度 f 的表达式。

解

$$RT\mathrm{d}\ln f = V_m\mathrm{d}p$$

由此气体的状态方程式知 $V_m = \frac{RT}{p} + b$，因此

$$RT\mathrm{d}\ln f = \frac{RT}{p}\mathrm{d}p + b\mathrm{d}p$$

$$RT\mathrm{d}\ln\frac{f}{p} = b\mathrm{d}p$$

积分上式得

$$\lim_{p^+\to 0}\left[RT\int_{p^+}^{p}\mathrm{d}\ln\frac{f}{p}\right] = \lim_{p^+\to 0}\left[\int_{p^+}^{p} b\mathrm{d}p\right]$$

当 $p^+ \to 0$ 时，$f^+ = p^+$，因此，

$$RT\ln\frac{f}{p} = bp \quad 或 \quad f = p\exp\left(\frac{bp}{RT}\right)$$

当 $b \to 0$ 时，$f \to p$，此气体即为理想气体。

例 3-7　N_2 在 0℃时的 pV 数据如下：

$p/10^5\mathrm{Pa}$	50	100	200	400	800	1000
$Z = \frac{pV_m}{RT}$	0.9848	0.9846	1.0365	1.2557	1.7959	2.0641

试求 N_2 在各该压力下的逸度 f 和逸度系数 γ。

解 设

$$a = \frac{RT}{p} - V_m$$

则

$$\mathrm{d}\ln f = \frac{V_m}{RT}\mathrm{d}p = \left(\frac{1}{p} - \frac{a}{RT}\right)\mathrm{d}p$$

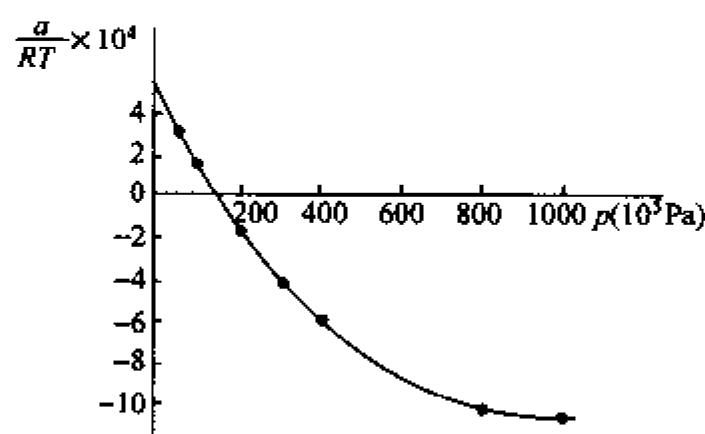
$$\mathrm{d}\ln\frac{f}{p} = \mathrm{d}\ln\gamma = -\frac{a}{RT}\mathrm{d}p$$

因 $p \to 0, f \to p$，故

$$\ln\gamma = -\int_0^p \frac{a}{RT}\mathrm{d}p$$

根据题所给数据处理如下，以$\frac{a}{RT}$对 p 作图，并求出 f 及 γ。

$p/10^5\mathrm{Pa}$	50	100	200	400	800	1000
$\frac{a}{RT}\times 10^4$	3.04	1.54	−1.83	−6.39	−9.95	−10.64
$\ln\gamma$	−0.0206	−0.0320	−0.0288	0.0596	0.395	0.606
γ	0.979	0.969	0.972	1.061	1.484	1.834
f	48.95	96.9	194.4	424.4	1187	1833



习 题

3-1 试证明：对于恒定组成封闭体系来说

(i)在 $p\sim V$ 图上，理想气体的两条绝热可逆线不会相交。

(ii)在 $p\sim V$ 图上，一条绝热可逆线与一条恒温可逆线只能相交一次。

3-2 某处地热水的温度 $T_H = 343\mathrm{K}$，大气的温度 $T_C = 293\mathrm{K}$，在两者之间工作着一个卡诺可逆热机，从地热水中取热 1kJ，(1)求此热机效率；(2)求此热机作出的功；(3)求地热水、大气及总体的熵变。

〔答案：(1)0.146；(2)145.7J；(3)$-2.92\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$2.92\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，0〕

3-3 恒定组成封闭体系只作体积功的绝热可逆过程和恒温可逆过程在什么条件下能在 $p\sim V$ 图上表现出重合成一条途径？

3－4　假设水作为 Carnot 循环中的工作物质,试证明在绝热膨胀中水温冷却不到 4℃。假定水的密度为最大值时的温度与压力无关。

3－5　设有一气体的 $U(T)$只是 T 的函数,且随 T 的升高而增加,而与 p 和 V 无关。让此气体经历一个恒温可逆压缩过程。试证明在此压缩过程中,该气体所达的终态不可能而被从相同始态出发的一个绝热可逆过程所实现。

3－6　(1)n 摩尔某气体在恒容下由 T_1 被可逆加热到 T_2。相同量的该气体在恒压下由 T_1 被可逆加热到 T_2。试问哪一个过程的 ΔS 较大? 为什么?

〔答案:恒压可逆〕

(2)n 摩尔 Ar 气在恒容下由 T_1 被可逆加热到 T_2,n 摩尔 Br_2 气在恒容下由 T_1 被可逆加热到 T_2。试问哪一种气体的 ΔS 较大? 为什么?

〔答案:Br_2 气〕

(3)n 摩尔某气体经历一个恒温可逆过程,由状态 $1(p_1,V_1)$膨胀到状态 $2(p_2,V_2)$。相同量的该气体经历一个等熵过程,由状态 $1(p_1,V_1)$膨胀到状态 $2'(p_2,V'_2)$。试问 V_2 和 V'_2 中哪一个较大? 为什么? 并作 $p \sim V$ 图说明之。

〔答案:$V_2 > V'_2$〕

3－7　从理论上计算,一加仑汽油在气缸中燃烧能做出多少功。设汽缸的温度为2 200K,排气温度为 1 200K。已知汽油的密度为 $0.80\mathrm{g \cdot mL^{-1}}$,汽油的燃烧热为 $46\ 860\mathrm{kJ \cdot kg^{-1}}$。1L＝0.263 2加仑。

〔答案:6.47×10^4kJ〕

3－8　一定量理想气体经过下列可逆循环过程:

(1)绝热压缩由(V_1,T_1)到(V_2,T_2);

(2)恒容吸热由(V_2,T_2)到(V_2,T_3);

(3)绝热膨胀由(V_2,T_3)到(V_1,T_4);

(4)恒容放热由(V_1,T_4)到(V_1,T_1)。

证明此可逆循环的效率

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varphi^{r-1} - 1} \qquad \varphi = \frac{V_1}{V_2}$$

3－9　一定量理想气体,经过下列可逆循环过程:

(1)恒温压缩由(V_1,T_1)到(V_2,T_1);

(2)恒容降温由(V_2,T_1)到(V_2,T_2);

(3)恒温膨胀由(V_2,T_2)到(V_1,T_2);

(4)恒容升温由(V_1,T_2)到(V_1,T_1)。

(i)画出上列可逆循环过程的 pV 图;

(ii)试求这个制冷循环的制冷系数。

3－10　1mol 氢气(H_2)从 100K,4.1L 加热到 600K,49.2L。若此过程是将气体置于 600K 炉中让其反抗恒定外压 10^5Pa,以不可逆方式进行。试计算体系的熵变 $\Delta S_{体系}$,环境的熵变 $\Delta S_{环境}$,并判断此过程是否可以自发进行。已知 H_2 的 $C_{p,m}^{\ominus} = (20.753 - 0.8368 \times 10^{-3}\,T/K + 20.117 \times 10^{-7}\,T/K)^2\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$。

〔答案：$\Delta S_{体系}=42.88\mathrm{J \cdot K^{-1}}$，$\Delta S_{环境}=-17.96\mathrm{J \cdot K^{-1}}$〕

3-11 2mol$N_2(g)$（设为理想气体），在25℃下始终用5×10^5Pa的外压经恒温过程从10^5Pa压缩到5×10^5Pa。试计算$\Delta S_{体系}$和$\Delta S_{环境}$，并判断此过程能否自发进行？如何理解？

〔答案：$\Delta S_{体系}=-26.76\mathrm{J \cdot K^{-1}}$，$\Delta S_{环境}=66.26\mathrm{J \cdot K^{-1}}$〕

3-12 在110℃，10^5Pa下使1mol$H_2O(l)$蒸发为水蒸气$H_2O(g)$。试计算这一过程的$\Delta S_{体系}$和$\Delta S_{环境}$。已知$H_2O(g)$和$H_2O(l)$的比热容分别为$1.866\mathrm{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$和$4.184\mathrm{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$，100℃，$10^5$Pa下，$H_2O(l)$的汽化热为$2\,255.176\mathrm{J \cdot g^{-1}}$。

〔答案：$\Delta S_{体系}=107.738\mathrm{J \cdot K^{-1}}$，$\Delta S_{环境}=-104.893\mathrm{J \cdot K^{-1}}$〕

3-13 有10A电流通过一个质量为5g，$C_p=0.8\,368\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}}$，$R=20\Omega$的电阻1秒钟，同时使水流经电阻，以维持原来温度10℃。试求算电阻与水的熵变。若改变用绝热线将电阻包件，求电阻与水的熵变又各为多少？

3-14 将200g 0℃的冰加到200g 90℃的水中，该过程在绝热容器中进行。试计算过程的熵变。已知冰的熔化热为$335\mathrm{J \cdot g^{-1}}$，水的$C_p$为$4.184\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}}$。

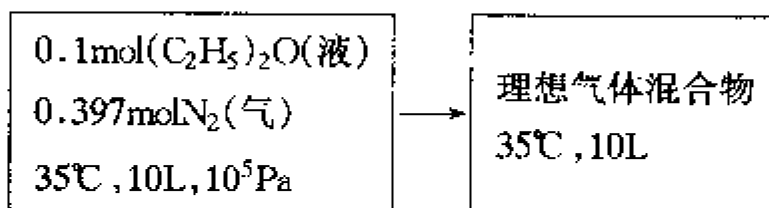
〔答案：$\Delta S=37.15\mathrm{J \cdot K^{-1}}$〕

3-15 1mol理想气体在恒压下从T_1加热到T_2，其熵变值为$(\Delta S)_p$；若在恒容下从T_1加热到T_2，其熵变值为$(\Delta S)_V$。证明两者之比值为γ，即

$$\frac{(\Delta S)_p}{(\Delta S)_V}=\gamma\equiv\frac{C_p}{C_V}$$

假定C_p和C_V均为常数。

3-16 试求算下列过程的熵变：



已知35℃、10^5Pa下，$(C_2H_5)_2O$(液)的汽化热为$25.104\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$(C_2H_5)_2O$(液)的正常沸点为35℃。

〔答案：$9.29\mathrm{J \cdot K^{-1}}$〕

3-17 试说明在绝热不可逆过程中，恒定组成封闭体系的熵若会减少，则就可能设计出第二种永动机来。

3-18 试计算下列诸过程体系的熵变：

(1)1mol理想气体经历一个恒温可逆膨胀后，其末态体积为始态的100倍。

(2)恒压下，将10g H_2S气体从50℃加热至100℃。已知H_2S的$C_{p,m}=(29.92+0.01389T/\mathrm{K})\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$，摩尔质量$M=34.07\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$。

(3)2mol液态氧在其沸点-182.87℃气化。已知液态氧的摩尔气化热$\Delta_{vap}H_m=6.820\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。

(4)1mol铝在其熔点660℃熔化。已知铝的摩尔熔化热$\Delta_{fus}H_m=7.99\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。

〔答案：(1)$38.29\mathrm{J \cdot K^{-1}}$；(2)$1.467\mathrm{J \cdot K^{-1}}$；(3)$151.0\mathrm{J \cdot K^{-1}}$；(4)$8.565\mathrm{J \cdot K^{-1}}$〕

3-19 1mol理想气体经历Carnot循环过程。(1)列表写出每一个过程中的ΔU、ΔH和

ΔS 值的计算式子;(2)分别画出理想气体的 Carnot 循环的 $T\sim p$ 图,$T\sim S$ 图,$U\sim S$ 图,$S\sim V$ 图和 $T\sim H$ 图。

3-20 0.5mol 单原子理想气体,由 25℃,2L 绝热可逆膨胀至 10^5Pa,然后再在较低温度下恒温可逆压缩成 2L。试计算整个过程的 Q、W、ΔU、ΔH 和 ΔS。

〔答案:$Q=-652.4$J,$W=305.4$J,$\Delta U=-957.8$J,$\Delta H=-1\,596.3$J,$\Delta S=-4.52$J/K〕

3-21 1mol H_2O(气)从 200℃,10^5Pa 在恒定压力 10^5Pa 下冷却成 25℃,10^5Pa 的液态水,求该过程中水的熵变。已知 H_2O(气)的 $C_{p,m}=(30.21+9.916\times10^{-3}T/K)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,液体水的比热容为 $4.184\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,气化热为 2258.1J/g。

〔答案:-134.06J/K〕

3-22 在 25℃时,有一个容积 1L,充满 10^5Pa 氮气的容器,与一个容积 3L,充满 2×10^5Pa 二氧化碳的容器,彼此用装有旋塞的管子相通。若打开旋塞,使两种气体均匀混合达平衡态。求此混合过程的熵变。

〔答案:$1.058\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$〕

3-23 (1)在 10^5Pa 下,1mol 100℃的氮气与 0.5mol 0℃的氮气混合;(2)在 10^5Pa 下,1mol 100℃的氮气与 0.5mol 100℃的氮气混合。设上述气体均为理想气体,试求以上两过程的 ΔS 各为多少?

〔答案:(1)$8.292\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$;(2)0〕

3-24 1mol 单原子理想气体的始态为 25℃和 5×10^5Pa。(1)经绝热可逆膨胀过程变到气体的压力为 10^5Pa,由熵增加原理知,此过程的 $\Delta S_1=0$;(2)在外压 10^5Pa 下,经恒外压绝热膨胀至气体压力为 10^5Pa,由熵增加原理知,此过程的 $\Delta S_2>0$。(3)将(2)过程的末态在外压 5×10^5Pa 下,经恒外压绝热压缩至气体压力为 5×10^5Pa 由熵增加原理知,此过程的 $\Delta S_3>0$。试问:(a)(1)过程和(2)过程的始态相同,末态压力也相同,为什么状态函数熵变化不同,即 $\Delta S_1=0$,$\Delta S_2>0$,这样的结论是否有问题?请以充分理由和计算加以说明。(b)(3)过程的始态就是(2)过程的末态,(3)过程的末态压力就是(2)过程的始态压力;因此(3)过程是(2)过程的逆过程;为什么两者的 ΔS 都大于零,即 $\Delta S_2>0$,$\Delta S_3>0$,这样的结论是否有问题?请以充分理由和计算加以说明。

3-25 10g 氦气在 127℃时压力为 5×10^5Pa,今在恒温恒定外压 10×10^5Pa 下进行压缩至 10×10^5Pa。试按理想气体计算此过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG。

〔答案:$\Delta U=0$,$\Delta H=0$,$Q=-W=8\,100$J,$\Delta S=-14.52$J/K,$\Delta A=\Delta G=5\,807.39$J〕

3-26 在中等压力下,气体的状态方程式为 $pV(1-\kappa p)=nRT$,式中 κ 是与温度和气体种类有关的常数。若在 0℃时将 16g 氧气从 10×10^5Pa 减至 10^5Pa,试求此过程的 ΔG。已知氧的 $\kappa=-0.000\,94$。

〔答案:$-2\,604$J〕

3-27 20℃时将 1mol 液态乙醇的压力,从 10^5Pa 增至 25×10^5Pa 已知乙醇的状态方程式为 $V=V_0(1-\kappa p)$。试求此恒温压缩过程的 ΔG。乙醇的 $\kappa=0.000\,105$,20℃和 10^5Pa 下乙醇的密度为 0.789g/cm^3,V_0 为 $0\sim10^5$Pa 和 20℃时 1mol 液态乙醇的体积。

〔答案:142J〕

3-28 物质的体积在恒温下随压力而变。若某物体的恒温压缩系数为 κ、压力为 p_i 时的

体积为 V_t，在假定 κ 与压力无关的条件下(这仅是近似的，但比假定体积与压力无关为好)，试导出一个用 κ、V_i 表示的物质在恒温下压力从 p_i 变到 p_f 的 ΔG 与 p 的关系式。从所得关系式，比较气体、液体和固定的 ΔG 与 p 的关系。

3-29 试计算 1mol 铜和 1mol 水在 25℃时从 10^5Pa 分别变到 100×10^5Pa 和 1000×10^5Pa 的 ΔG，并求出在不可压缩性的假定下所引起的相对误差。已知在25℃和 10^5Pa 下，铜和水的密度分别为 8.93g/cm^3 和 0.997g/cm^3；κ 分别为 $2.3\times10^{-6}(10^5\text{Pa})^{-1}$和 $4.6\times10^{-5}(10^5\text{Pa})^{-1}$。

〔答案：(1)Cu：71.4J(0.01%)，H_2O：181J(0.23%)；(2)Cu：7.12kJ(1.2%)，H_2O：14.1kJ(30%)〕

3-30 1molHe 气(理想气体)，始态为 273K，压力为 3×10^5Pa，指定末态压力为 2×10^5Pa。计算下列过程的 V_2、Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 和 ΔG：

(1)恒温反抗外压为 2×10^5Pa；

(2)恒温可逆过程；

(3)绝热可逆过程。

3-31 求下列过程的 ΔA 和 ΔG：

(1)C_6H_6(液，10^5Pa)⟶C_6H_6(气，10^5Pa)

(2)C_6H_6(液，10^5Pa)⟶C_6H_6(气，0.9×10^5Pa)

假定温度是 80.1℃(苯的正常沸点)，并假定苯蒸气为理想气体。

3-31′ 在 25℃，10^5Pa 下，已知 C_6H_6(液)⟶C_6H_6(气)的 $\Delta G = 4958.72\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。试求苯的饱和蒸气压。

3-32 在 298K 和 10^5Pa 下，1mol 文石转变为方解石时，体积增加 2.75cm^3/mol，$\Delta G = -794.96$J/mol。试问在 298K 时，最少需要施加多大压力，才能使文石成为稳定相。提示：在一定温度和压力下，文石与方解石达平衡共存时文石就能稳定，此时 $\Delta G = 0$。假定体积变化与压力无关。

〔答案：$2.85\times10^5(10^5\text{Pa})$〕

3-33 试用热力学原理论证，在 100℃时当水蒸气的压力超过 10^5Pa 后，只有水蒸气凝结成液态水的过程。

3-34 已知液态水在 25℃时的饱和蒸气压为 3 167.68Pa，假定液体水的自由能与压力无关。试问在 25℃和 10^5Pa 下的液态水能否自动变成在 25℃和 10^5Pa 下的水蒸气？

〔答案：$\Delta G>0$，不能自动发生〕

3-35 将 120℃的 200g 金放入置于绝热容器中的 10℃ 25g 水中使之达成平衡。试求(1)最后平衡温度，(2)金的 ΔS，(3)水的 ΔS，(4)总体的 ΔS。金的 $C_{p,\text{m}} = 0.131\,0\text{J/g}^{-1}℃^{-1}$。

〔答案：(1)32℃，(2)$-6.65\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，(3)$7.82\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，(4)$1.17\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$〕

3-36 某液体的 $\alpha = 10^{-3}\text{K}^{-1}$，$\kappa = 10^{-4}(101\ 325\text{Pa})^{-1}$，$V_\text{m} = 50\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，$C_{p,\text{m}} = 167.36\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。试计算其 25℃、$10^5$Pa 时的(1)$\left(\frac{\partial U_\text{m}}{\partial T}\right)_p$，(2)$\left(\frac{\partial U_\text{m}}{\partial p}\right)_T$，(3)$\left(\frac{\partial U_\text{m}}{\partial V}\right)_T$，(4)$\left(\frac{\partial S_\text{m}}{\partial T}\right)_p$，(5)$\left(\frac{\partial S_\text{m}}{\partial p}\right)_T$，(6)$C_{V,\text{m}}$。

〔答案：$167.36\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$-1.67\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}(10^5\text{Pa})^{-1}$，$-292.88\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$，$0.544\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$，$-5\times10^{-3}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(10^5\text{Pa})^{-1}$，$152.30\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

3-37 某气体的状态方程式 $pV_\text{m} = RT(1+bp)$，式中 b 是大于零的常数。证明此气体的

(1)$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = bp^2$,(2)$C_{p,m} - C_{V,m} = R(1+bp)^2$,(3)$\mu_{J\text{-}T} = 0$。

3-38　在 30℃,10^5Pa 下水的 $\alpha = 3.04\times10^{-4}\text{K}^{-1}$, $V_m = 18.1\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m} = 75.29$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,试求 $\mu_{J\text{-}T}$。

〔答案:$-0.022\ 1\text{K}(10^5\text{Pa})^{-1}$〕

3-39　在 0~100℃,10^5Pa 下,Hg 的体积为 $V = V_0(1+at+bt^2)$,式中 $a = 0.181\ 82\times10^{-3}℃^{-1}$,$b = 0.78\times10^{-8}℃^{-2}$, V_0 是 0℃的体积,t 是摄氏温度。0℃,10^5Pa 下 Hg 的密度是 $13.595\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$。(1)计算 25℃,$10^5$Pa 下 Hg 的$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T$,(2)已知 25℃,$10^5$Pa 下 Hg 的 $C_{p,m} = 27.87\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,试求 25℃,$10^4(10^5\text{Pa})$下 Hg 的 $C_{p,m}$。

〔答案:(1) $-6.95\times10^{-6}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}(10^5\text{Pa})^{-1}$,(2)$27.78\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

3-40　1mol 液态水的始态为 27℃和 10^5Pa,经某一过程后达终态为 100℃和 5×10^5Pa。利用 30℃和 10^5Pa 时液态水的下列数据,计算 ΔU、ΔH 和 ΔS。$\alpha = 3.04\times10^{-4}\text{K}^{-1}$,$\kappa = 4.52\times10^{-5}(10^5\text{Pa})^{-1}$,$C_{p,m} = 75.27\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $V_m = 18.1\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$。假定 α、κ 和 C_p 与温度和压力均无关。

〔答案:5 493.84J,5 501.22J,16.39J〕

3-41　对于一个绝热可逆过程(即等熵过程)来说,$\alpha_S \equiv V^{-1}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$。求证 $\alpha_S = -C_V\kappa/TV\alpha$。

3-42　对下列每一种过程来说,ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 和 ΔG 中哪一个必定为零:(1)实际气体经历一个 Carnot 循环;(2)氢气在固定容积的绝热量热计中燃烧;(3)实际气体经历一个 Joule-Thomson 膨胀;(4)冰在 0℃和 10^5Pa 下融化。

〔答案:(1)均为零;(2)$Q=0$, $W=0$,$\Delta U=0$;(3)$Q=0$,$\Delta H=0$,(4)$\Delta G=0$〕

3-43　(1)求证 $TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$。(2)试证明 1mol van der Waals 气体经历恒温可逆膨胀由 V_1 变到 V_2 时的热效应 Q 为

$$Q = RT\ln[(V_2 - b)/(V_1 - b)]$$

3-44　(1)求证 $TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$。

(2)试证明液体或固体经历恒温可逆压缩由 p_1 变到 p_2 时所放的热 Q 和所作的体积功分别为

$$Q = -\alpha VT(p_2 - p_1)$$

$$W = \frac{1}{2}\kappa V(p_2^2 - p_1^2)$$

(3)在 0℃和 10^5Pa 下汞的 $\alpha = 1.82\times10^{-4}\text{K}^{-1}$,$\kappa = 3.918\times10^{-6}(10^5\text{Pa})^{-1}$。试计算 0℃时 100cm^3 汞在恒温可逆过程中压力由 0 增至 $1\ 000\times10^5$Pa 所放的热,所作的功和内能变化。

〔答案:$Q = -503$J, $W = 19.9$J,$\Delta U = -483$J〕

3-45　对于只作体积功的恒定组成封闭体系来说,当 S 和 p 恒定时,体系的 dG 是否等于零? 为什么?

3-46　在 298K 和 10^5Pa 下,苯的 $\alpha = 1.24\times10^{-3}\text{K}^{-1}$,$\kappa = 9.6\times10^{-5}(10^5\text{Pa})^{-1}$,$\rho =$

$0.879 g \cdot cm^{-3}$。试计算 298K 时 100g 苯在恒温可逆压缩中压力由零增至 $4\ 000 \times 10^5 Pa$ 所放的热，所作的功和内能变化。

〔答案：$Q = -17.0 kJ, W = 8.9 kJ, \Delta U = -8.1 kJ$〕

3-47　某体系的状态方程式为 $pV = RT + Bp$，式中 B 是与温度有关的常数。求证该体系的

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT^2}{(V-B)^2} \cdot \frac{dB}{dT}$$

3-48　我们曾定义过恒温压缩系数 κ。若压缩是在绝热可逆情况下进行的，则同样地可定义绝热可逆压缩系数 κ_S。求证对理想气体来说，应有 $p\gamma\kappa_S = 1$，式中 $\gamma = C_p / C_V$。

3-49　某气体服从下列维利状态方程式：

$$pV_m / RT = 1 + B/V_m + C/V_m^2$$

请导出该气体的逸度 f 的表达式。

3-50　某气体的状态方程式为

$$pV_m / RT = 1 + BT/V_m$$

请导出该气体的逸度 f 的表达式。

3-51　求证

$$\mu_i = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, n_{j \neq i}}$$

3-52　试证明，当一个纯物质的 $\alpha = \frac{1}{T}$ 时，它的 $C_{p,m}$ 与压力无关（式中 α 是恒压热膨胀系数，T 是绝对温度）。

3-53　试由热力学原理证明：某实际气体的状态方程式为 $pV_m = RT + Bp$（B 为大于零的常数），(1)当此气体经绝热向真空膨胀后，气体的温度将上升、下降或不变；(2)当此气体经节流膨胀后，气体的温度将上升、下降或不变。

3-54　Planck 函数 $Y \equiv -G/T$，式中 G 是 Gibbs 自由能，T 是热力学温度。

(1)设温度 T 和压力 p 为独立变数，请导出 dY 的表示式。

(2)由 dY 的表示式，求出 $(\partial Y / \partial p)_T$ 和 $(\partial Y / \partial T)_p$。

3-55　求证：

(1) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{(\partial V / \partial T)_p}{(C_p / T)}$

(2) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p - V\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p$

(3) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = p\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V - T\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V$

3-56　求证：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V, n}$$

3-57　1mol 单原子理想气体的始态是 0℃ 和 $10^5 Pa$，经恒温不可逆膨胀至 44.8L，所作的体积功为 4184J。试计算 ΔS 和 ΔG。

〔答案：$\Delta S = 5.73 J \cdot K^{-1}, \Delta G = -1564.8 J$〕

3-58　1mol He 气在恒压 10^5Pa 下从 200℃加热至 400℃。已知 200℃时 He 气的标准熵值为 135J·K^{-1}·mol^{-1},并假定 He 气是理想气体。计算此过程的 ΔH、ΔS 和 ΔG。如果计算结果 ΔG 是负值,这是否意味此过程是一个自发过程?为什么?

〔答案:$\Delta H = 4\ 157$J,$\Delta S = 7.33$J·K^{-1},$\Delta G = -27.6$kJ〕

3-59　试证明:在任一纯物质的 $T \sim S$ 图上,恒压线和恒容线在同一温度时的斜率之比为 C_p/C_V。

3-60　应用 Berthelot 状态方程式,计算 200℃和 500×10^5Pa 的氨气的逸度。已知氨的临界温度 $t_c = 132.4$℃,临界压力 $p_c = 111.5\times10^5$Pa。

〔答案:199×101 325Pa〕

3-61　在 200℃时测定氨气,得到如下 p 和 V_m 的数据:

$p/(10^5$Pa)	20	60	100
V_m/cm^3·mol^{-1}	1 866	570.8	310.9

试求 200℃和 100×10^5Pa 的氨气的逸度。

〔答案:82.3×10^5Pa〕

参 考 文 献

安启勋.1984.蛋白质构象和热力学第二定律.教材通讯,3:17
陈滇宝.1981.磁场内的热力学公式与磁化学位.山东化工学院学报,1:8
陈荣悌.1963.热力学第二定律史话.化学通报,1:49
陈荣悌.1982.络合物化学中的直线自由能关系.化学通报,5:5
陈瑞华.1991.采用"巴"作为标准态压力对标准热力学函数数据的影响.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社,p.29
陈寿如.1981.非平衡态热力学简介.宜春师专学报,1:75
陈志行.1988.化学位会随压力增加而减少吗?大学化学,5:60
成如山.1984.谈温标.物理通报,3:29
成如山.1985.试谈热力学第二定律的教学.大学物理,10:29
大学物理编辑部.1988.关于吉布斯佯谬的来稿总结.大学物理,11:12
邓景发.1986.熵函数引出的一种讲法.物理化学教学文集,北京:高等教育出版社,119
董玉琳.1986.化学热力学证明题的一题多解.大学化学,1(2):51
范印哲,张增顺.1981.谈热力学基本微分方程结果的普遍性问题.教材通讯,1:20
范印哲.1984.从温度的四个定义看温度概念的发展.教材通讯,1:19
方福康.1982.耗散结构.大学物理,2:1
方福康.1982.远离平衡现象研究的现状.4:252
高盘良.1994.现代熵理论与物理化学教学.大学化学,9(2):21
高执棣.1987.关于 $\Delta H^\ominus$ 与 $\Delta G^\ominus$ 的一些问题.大学化学,2(2):48
韩德刚,高执棣.1997.化学热力学.北京:高等教育出版社
何应森.1987.只有一条定律是不可逆的.大学化学,5:45
何应森.1989.热力学的新进展.化学通报,4
胡孚深.1981.热力学第二定律的思考.中山大学研究生学刊,4:41

胡珍珠,朱志昂.2001.讲授物理化学热力学第二定律的探讨.高等理科教育,2:75
姜丹.1992.信息理论与编码.北京:中国科学技术出版社
姜法生.1986.用熵增加原理直接判定自发不可逆过程的限度.大学物理,12:4
金宗德.1982.升高温度会有利于放热反应正向进行吗?——谈谈反应方向的熵判据和自由能判据.化学通报,7:49
康承华.1982.推导热力学关系式的几种方法.大学物理,10:10
李汉琦.1985.均匀物质热力学关系记忆法的推广.教材通讯,5:15
李如生.1986.非平衡态热力学和耗散结构.北京:清华大学出版社
李世丰,蔡炳新.1990.热力学函数关系图的研制.中南矿冶学院学报,21(2)
李履川.1982.热力学状态函数关系的图示法研究.化学通报,1:48
林建新.1982.物理化学中热力学第二定律熵函数存在的合理化推导法.合肥工业大学学报,1:126
刘君利,何盖寿,徐晓雷.1988.关于耗散结构的讨论.大学化学,3:45
刘克祥.1987.Gibbs对化学热力学的贡献.大学化学,2(6):55
柳崇健.1988.负熵与熵定律的逆过程.自然杂志,3:189
妹尾学.1981.确定化学反应方向的因素(1)——能量.现代化学译丛,6:92
邱聪雄,伏义路,许树谦.1980.由第二定律导出熵的一种方法.化学教育,4:5
史美伦.1985.熵与信息.化学教育,2:26
苏汝铿.1982.关于熵有关的几个问题.大学物理,5:8
苏汝铿.1982.论与熵有关的九个问题.大学物理,5:8
苏文煅.1985.热力学其本关系式的建立及其应用.化学通报,3:47
藤代亮.1981.决定化学反应能否发生的能量——自由能.现代化学译丛,4:92
仝天魁.1989.热力学基本方程适用性的讨论.大学物理,9:16
童祜嵩.1988.将热力学偏导数以状态方程变量.热容和熵表达的一般方法.化学通报,化学通报,9:46
万洪文.1981.热力学第二定律教学的几点体会.华中师范学院学报,3:145
汪昭义.1984.温度、热能、内能和能量——四个热力学物理量的比较.物理通报,3:22
王正刚.1982.总熵判据和自由焓判据.化学通报,12:45
吴金添,苏文煅.1994.热力学函数偏微熵的求导规则.化学通报,11:53
谢应华.1986.PVT系统基本热力学偏导数是怎样选定的.大学物理,6:34
徐端钧.1988.注意热力学公式应用条件和导出条件的一致性.大学化学,2:50
薛国良.1984.温度的微观意义.物理通报,3:29
严子浚.1984.有第三种永动机吗?物理通报,3:3
杨永华.1984.关于本刊"ΔG与$\Delta G^{\ominus}$的差别及相互关系是什么"一文的意见.王智民,韩基新.也谈ΔG与$\Delta G^{\ominus}$的差别及相互关系.化学通报,3:59
姚德民.1987.热力学教学注记之一——Maxwell关系.大学物理,7:30
姚松年.1986.最大信息原理与热力学第二定律.化学通报,12:22
湛垦华,沈小峰等编译.1982.普里高津与耗散结构理论.西安:陕西科学技术出版社
张学文 1986.物理场的熵及其自发减小现象.自然杂志,9(11):847
张学文.1986.相对分布函数和气象熵.气象学报,44(2):214
章立源.1984.温度的概念.物理通报,3:5
赵凯华.1990."热寂说"的终结.北京大学学报(哲学社会科学版).4:117~123
赵叔晞,伏义路.1991.从热力学研究过程的两种方法讨论基本关系式及全微分式的应用条件.物理化学教学

文集(二),北京:高等教育出版社,p.58

周绍森.1982.热力学第二定律的理性表述.江西师范学院南昌分院学报,2:1

朱志昂.1991.热力学标准态及化学反应的标准热力学函数.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社,p.65

邹经文.1986.熵增加原理的发展及其应用.自然杂志,4:255

И.П.ЪвзароВ,П.Н.Нлкоиаев.1987.关于确定自由能的新方法.大学物理,5:18

第 4 章　热力学函数规定值

在热力学中，我们只能通过实验求算两个不同状态的热力学函数的变化值，而无法求得某一状态的热力学函数 U、H、S、A、G 的绝对值。于是人们为物质的状态选择一个基线作为基准，并规定其热力学函数数值，则从基准到某一状态的热力学函数变化值就是该状态的热力学规定值。

4.1 规　定　焓

在热力学第一定律已讨论过，人们规定在 298.15K、10^5Pa 标准态下的稳定单质的摩尔焓为零，即

$$H_m^\ominus(\text{稳定单质}, 298.15\text{K}) = 0 \qquad (4-1)$$

则在其他温度和压力下的稳定单质的规定摩尔焓 $H_m^\ominus(T, p)$，可由式(4－1)和式(3－115)得

$$H_m(T,p) = H_m(T,p) - H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta H_m$$

$$= \int_{298.15\text{K}}^{T} C_{p,m}(T, p^\ominus)\mathrm{d}T + \int_{p^\ominus}^{p}(V_m - T\alpha V_m)\mathrm{d}p \qquad (4-2)$$

任一纯化合物 B 在 25℃ 时的标准摩尔焓 $H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K})$ 均等于其 25℃ 时的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K})$，即

$$H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K})$$

化学反应在 25℃ 时的标准摩尔反应焓为

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K}) = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K}) \qquad (4-3)$$

4.2 规定热力学能

有了标准摩尔规定焓的数值后，从 $U_m^\ominus = H_m^\ominus - p^\ominus V_m^\ominus$ 关系式，可计算标准摩尔规定热力学能。

对稳定单质：

$$U_m^\ominus(298.15\text{K}) = -p^\ominus V_m^\ominus \qquad (4-4)$$

对化合物 B：

$$U_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K}) = H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K}) - p^\ominus V_m^\ominus \qquad (4-5)$$

对于热力学能的规定值，尚有其他一些规定，例如在第 5 章求算分子的配分函数时，将规定分子基态时的能量为零。所以我们特别注意能量零点的选择。

4.3 规 定 熵

熵的规定值是根据热力学第三定律,而热力学第三定律是根据大量的实验事实而提出的大胆假设,被实验证实成为定律。

4.3.1 热力学第三定律

1902 年 Theodore William Richards 在研究几种原电池的电动势与温度的关系后,发现温度愈低,同一电池反应的 $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r H_m$ 之值愈接近。但是 Richards 并未认识此结果的重要性。后来 Walther Nernst 根据 Richards 及其他研究成果于 1906 年提出一个假设,即在凝聚体系中任何过程应有

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = 0 \tag{4-6}$$

因为根据 Richards 的研究结果,当 $T\to 0$ 时,$\Delta G - \Delta H = 0$,根据 Gibbs-Helmholtz 公式

$$\Delta G - \Delta H = T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

所以,要满足$\lim\limits_{T\to 0}(\Delta G - \Delta H) = 0$ 的条件是

$$\lim_{T\to 0} T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = 0$$

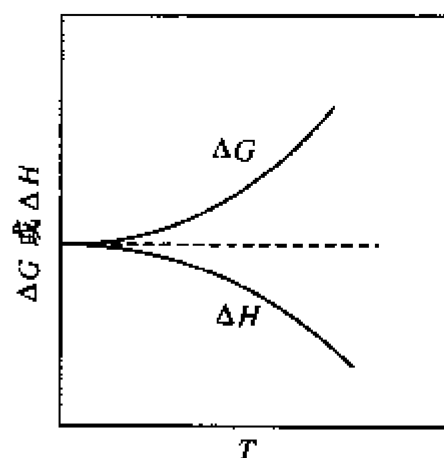


图 4-1　凝聚体系中 ΔH、ΔG 与温度的关系

$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ 可以是零,也可以是某一定值。但是 Nernst 却认为当 $T\to 0$ 时,$\Delta G - \Delta H = 0$,同时$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = 0$。这就是说,当 $T\to 0$ 时,图 4-1 中的两条曲线的斜率都趋于零,即

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = 0$$

又因为

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

所以承认 Nernst 的假设,就等于承认

$$\lim_{T\to 0}\Delta S = 0 \tag{4-7}$$

Nernst 认为式(4-7)适用于任何物质的恒温过程。但是,以后其他人的实验工作证明,只有处于内部平衡的纯物质的状态变化才适用式(4-7)。所谓内部平衡,就

是在 $T\to 0$ 时只有一种微观状态，热力学概率为1，例如完美晶体就属于内部平衡的纯物质，而玻璃状物质就不属于此列。式(4-7)加上这个限制条件后，用文字表述就是："对于任何恒温过程来说，当 $T\to 0$ 时，处于内部平衡的任何纯物质的熵变等于零"，这就是热力学第三定律的一种说法，也称为 Nernst 热定理(Nernst's Heat Theorem)。式(4-7)表明，$\sum_B \nu_B S_B^*(0K)=0$，任何处于内部平衡的纯物质B，在 $T\to 0$ 时均有一个共同的熵值 S_0，即 $S_B^*(0K)=S_0$。这就是1912年 Max Planck 对 Nernst 热定理的补充，并进一步认为在满足式(4-7)的前提下，S_0 值可以任意选择。Planck 作了一个最方便的选取，令 $S_0\equiv 0$。应该指出，这决不是意味着0K时纯物质的熵值确实为零。1923年 G. N. Lewis 和 M. Randall 给出热力学第三定律的令人满意的表述："若将绝对零度时完美晶体中的每种元素的熵值取为零，则一切物质均具有有一定的正熵值；但是在绝对零度时，完美晶体物质的熵值为零"。即

$$\lim_{T\to 0} S = 0 \tag{4-8}$$

应该强调指出，这仅是规定，假定 $T\to 0$ 时，$S_0=0$。实际上并不为零，这是没有考虑核自旋和同位素交换对熵的贡献，这部分贡献在通常的化学反应中不发生变化。

热力学第三定律的另一表述是"不能用有限手续将任何一个体系的温度降低到绝对零"。即绝对零度达不到原理。Nernst(德国)因对热化学的杰出贡献而在1920年获得诺贝尔化学奖。

4.3.2 绝对零度时的热力学性质

根据热力学第三定律，能够对完美晶体在绝对零度时的热力学量值导出一些极限关系式，与实验结果比较可作为热力学第三定律的验证。1949年 W.F.Giaugue(美国)因对化学热力学特别是超低温下物质性质的研究而获得诺贝尔化学奖。

G 与 H 等值时

$T\to 0$ 时，

$$G_0 = H_0 - TS_0 = H_0 \tag{4-9}$$

化学变化中的 ΔC_p

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0}\Delta C_p = 0 \tag{4-10}$$

因为

$$\mathrm{d}s_p = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{C_p \mathrm{d}T}{T}$$

在定压下积分得

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p \mathrm{d}T}{T} + S(0\mathrm{K})$$

在 0K 时，$S(0\mathrm{K})=0$，在较高温度时物质的熵必具有有限值，为保证 S 在所有温度时具有有限值，必有

$$\lim_{T\to 0} C_p = 0 \tag{4-11}$$

类似地有

$$\lim_{T\to 0} C_V = 0 \tag{4-12}$$

实验结果确是如此。

下面讨论压力和体积的温度系数。

根据$\lim\limits_{T\to 0} S = 0$，完美晶体在绝对零度时熵必定与压力体积(或除 T 以外的状态变量)的变化无关。有

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{4-13}$$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{4-14}$$

根据 Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad \lim_{T\to 0}\alpha = 0 \tag{4-15}$$

固体膨胀系数随 $T\to 0$ 面同趋于零，这一论断已在铜、铝、银和其他固体场合得到验证。

同理

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \tag{4-16}$$

这一点也被实验所证实。即物质在 0K 时有一定的 p、V 值，但在温度趋于绝对零度时，压力和体积的温度梯度都要消失。

4.3.3 物质的摩尔规定熵 $S_\mathrm{m}(T,p)$

根据热力学第三定律式(4-8)和式(3-116)可得到任意指定温度 T 和压力 p 时物质的规定熵值

$$\begin{aligned} S_\mathrm{m}(T,p) &= S_\mathrm{m}(T,p) - S_\mathrm{m}(0\mathrm{K},p_0) = \Delta S \\ &= \int_0^T \frac{C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T} - \int_{p_0}^{p} \alpha V_\mathrm{m} \mathrm{d}p \end{aligned} \tag{4-17}$$

4.3.4 物质的标准摩尔规定熵 $S_m^{\ominus}(T)$

若 $p=p_0=p^{\ominus}$,则从式(4-17)得到

$$S^{\ominus}\mathrm{m}(T)=\int_0^T \frac{C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}\mathrm{d}T}{T} \tag{4-18}$$

若在 0～T 之间有相变化,则应分开计算其熵变。例如,若求算任意温度 T 时的某一纯液体的标准摩尔熵 $S_m^{\ominus}(T)$,则有

$$S_m^{\ominus}(T)=\int_0^{T_f} C_{p,m}^{\ominus}(\mathrm{s})\frac{\mathrm{d}T}{T}+\frac{\Delta_{\mathrm{fus}}H_m^{\ominus}}{T_f}+\int_{T_f}^{T} C_{p,m}^{\ominus}(\mathrm{l})\frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{4-19}$$

式中 T_f 是该纯液体的正常熔化点(也即凝固点);$C_{p,m}^{\ominus}(\mathrm{s})$ 和 $C_{p,m}^{\ominus}(\mathrm{l})$ 分别是该物质的固态和液态的标准恒压摩尔热容;$\Delta_{\mathrm{fus}}H_B^{\ominus}$ 是该物质的标准摩尔熔化热。如果固态物质有两种以上晶型,例如硫有正交硫和单斜硫两种晶型,它们的晶型转变温度为 95℃(正交硫转变为单斜硫),单斜硫溶化为液态硫的温度为 119℃,则相变过程的熵变亦应计入总熵变中。

在热力学函数表中列出的纯物质的标准摩尔熵的数值均为 298.15K 时的数值 $S_m^{\ominus}(298.15\mathrm{K})$。如果在 298.15K 和 $p^{\ominus}$时的纯物质是气体,则因为气体的标准态是 10^5Pa,并具有理想气体性质,所以还需要求算正常沸点时气化过程的熵变($\Delta_{\mathrm{vap}}S^{\ominus}=\Delta_{\mathrm{vap}}H^{\ominus}/T_b$),从 T_b 到 298.15K 的变温过程的熵变,以及实际气体与理想气体在 298.15K 和 $p^{\ominus}$下的熵差值,此熵差值 ΔS 为下列三个假想过程的熵变之和:

(1) 10^5Pa 实际气体⟶压力为零实际气体

$$\Delta S_1=-\int_{p^{\ominus}}^{0}\alpha V\mathrm{d}p=\int_0^{p^{\ominus}}\alpha V\mathrm{d}p$$

(2) 压力为零实际气体⟶压力为零理想气体

$$\Delta S_2=0$$

(3) 压力为零理想气体⟶10^5Pa 理想气体

因为 $$pV=nRT \quad V/T=nR/p \quad \alpha=1/T$$

所以 $$\Delta S_3=-\int_0^{p^{\ominus}} nR\frac{\mathrm{d}p}{p}$$

因此 $$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3=\int_0^{p^{\ominus}}\left(\alpha V-\frac{nR}{p}\right)\mathrm{d}p \tag{4-20}$$

知道该气体的 p-V-T 关系式,就可按式(4-20)求算 ΔS,一并计入气体的标准摩尔熵 $S_m^{\ominus}(298.15\mathrm{K})$值中。

从热力学函数表中查得纯物质的 $S_m^{\ominus}(298.15\mathrm{K})$值后,可利用下式求算任意 T

和 p 的 $S_m(T,p)$

$$\Delta S = S_m(T,p) - S_m^{\ominus}(298.15K) = \int_{298.15K}^{T} C_{p,m}\frac{dT}{T} - \int_{p^{\ominus}}^{p} \alpha V_m dp$$

因为 $T=0$ 不能达到,无法用实验测量某一极低绝对温度以下的 $C_{p,m}^{\ominus}(s)$值,所以式(4-19)中的第一项在某一极低温度 T^* 以下的值就无法求算出。Debye 的固体统计力学理论和实验数据表明,在极低温度 T^*(一般为 10~15K 左右)以下,固体的热容与绝对温度有如下关系:

$$C_{p,m}^{\ominus} \approx C_{V,m}^{\ominus} = aT^3 \tag{4-21}$$

式中 a 是物质的特性常数。因此,在某一极低温度 T^* 以下,就用式(4-19)来计算 0~T^*之间的积分值

$$\int_0^{T^*} C_{p,m}^{\ominus}\frac{dT}{T} = \int_0^{T^*}\frac{aT^3}{T}dT = \int_0^{T^*} aT^2 dT = \left.\frac{aT^3}{3}\right|_0^{T^*} = \frac{a(T^*)^3}{3} \tag{4-22}$$

在 T^* 以上,可利用不同温度的 $C_{p,m}^{\ominus}$的实验数据,以 $C_{p,m}^{\ominus}$为纵坐标,以 $\ln T$ 为横坐标作图,用图解积分法求得 $C_{p,m}^{\ominus}d\ln T$ 的数值。

下表列出 HCl 气体的标准摩尔(规定)熵 $S_m^{\ominus}(298.15K)$的求算,作为例子来说明。HCl 气体的 $S_m^{\ominus}(298.15K)$为

$$S_m^{\ominus}(HCl,g,298.15K) = 185.9J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} \quad (实际气体)$$

加上气体的非理想性的校正后,其值为

$$S_m^{\ominus}(HCl,g,298.15K) = 186.6J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} \quad (理想气体)$$

HCl 气体的标准摩尔熵的求算

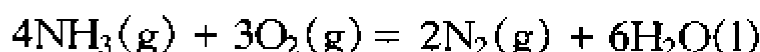
温度范围或相变温度	计算方法	$\Delta S_m^{\ominus}$/J·K^{-1}·mol^{-1}
1. 0~16K	Debye 公式	1.3
2. 16~98.36K(Ⅰ)	$\int C_{p,m}^{\ominus} d\ln T$	29.5
3. 固态Ⅰ→固态Ⅱ　转变温度 98.36K	$\frac{1190}{98.36}$	12.1
4. 98.36~158.91K(Ⅱ)	$\int C_{p,m}^{\ominus} d\ln T$	21.1
5. 固态Ⅱ→液态　熔点 158.91K	$\frac{1992}{158.91}$	12.6
6. 158.91~188.07K(液)	$\int C_{p,m}^{\ominus} d\ln T$	9.9
7. 液态→气态　沸点 188.07K	$\frac{16150}{188.07}$	85.9
8. 188.07~298.15K(气)	$\int C_{p,m}^{\ominus} d\ln T$	13.5

4.3.5 化学反应的标准摩尔熵 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$

有了纯物质(单质和化合物)的 $S_m^\ominus(298.15K)$或 $S_m^\ominus(T)$值,可以利用下式,求算任一化学反应的 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15K)$或 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$:

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B,T) \tag{4-23}$$

从热力学函数表中查得下列化学反应中各反应物质 B 的 $S_m^\ominus(B,298.15K)$值后,即可按式(4-23)计算该反应的 298.15K 标准摩尔反应熵(变)



$$4NH_3(g) + 3O_2(g) = 2N_2(g) + 6H_2O(l)$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15K) &= [2(191.49) + 6(69.94) - 4(192.57) \\ &\quad - 3(205.03)]J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \\ &= -582.51J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

任意温度 T 的 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$,也可由下式求算:

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) - \Delta_r S_m^\ominus(298.15K) = \int_{298.15K}^{T} \Delta_r C_{p,m}^\ominus \frac{dT}{T}$$

式(4-23)的物理意义与式(2-75)相同。

4.4 规定标准摩尔吉氏自由能

4.4.1 纯物质的规定标准摩尔吉氏自由能

H 和 S 的规定值确定后,G 的规定值通过其定义式 $G \equiv H - TS$,也就随之而定,不必另作规定。温度为 T 的标准态下的纯物质的标准摩尔吉氏自由能 $G_m^\ominus(T)$为

$$G_m^\ominus(T) \equiv H_m^\ominus(T) - TS_m^\ominus(T) \tag{4-24}$$

在 298.15K 时,

$$G_m^\ominus(298.15K) = H_m^\ominus(298.15K) - (298.15)S_m^\ominus(298.15K)$$

对于稳定纯单质,因 $H_m^\ominus(298.15K) \equiv 0$,但 $S_m^\ominus(298.15K) \neq 0$,所以稳定纯单质的 $G_m^\ominus(298.15K)$也不等于零(在某些物理化学教本中,又规定稳定纯单质的 $G_m^\ominus(298.15K)$为零,这是不妥当的)。

4.4.2 化合物的标准摩尔生成吉氏自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(B,298.15K)$

任一化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的标准摩尔反应吉氏自由能[变]用符号 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$代表,其定义为,从各自单独处于温度为 T 的标准态下化学计量数摩尔的纯反应物,完全反应后生成各自单独处于温度也为 T 的标准态下化学计量数摩尔的纯产

物的过程的吉氏自由能变化。与焓的情况相同,$\Delta_r G_m^\ominus(T)$可由下式求出

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B G_m^\ominus(B,T) \tag{4-25}$$

式(4-25)的物理意义与式(2-75)相同。如果反应是从稳定纯单质生成 1mol 化合物的生成反应,则 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 就是该化合物的标准摩尔生成吉氏自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(T)$。热力学手册数据列出的是 $\Delta_f G_m^\ominus$(B,298.15K)。当然,对任一稳定纯单质来说,生成反应就是由其自身生成的过程,状态未变,所以稳定纯单质的 $\Delta_f G_m^\ominus(T)=0$。因此,任一稳定纯单质的任何温度 T 的标准摩尔生成吉氏自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(T)$根据定义(不是规定)应为零。

例如,对于液态水 H_2O(l)来说,从热力学函数表中查得,H_2O(l)的 $H_m^\ominus$(298.15K)[即 $\Delta_f H_m^\ominus$(298.15K)]和 $S_m^\ominus$(298.15K)后,通过 G 的定义式求出

$$G_m^\ominus(H_2O,l,298.15K) = [-285829.96 - 298.15(69.92)]J \cdot mol^{-1}$$
$$= -306676.60J \cdot mol^{-1}$$

因为
$$H_m^\ominus(H_2,g,298.15K) \equiv 0$$
$$S_m^\ominus(H_2,g,298.15K) = 130.57J \cdot K^{-1} \cdot mol$$

所以
$$G_m^\ominus(H_2,g,298.15K) = -38932.12J \cdot mol^{-1}$$

同理
$$G_m^\ominus(O_2,g,298.15K) = -61128.24J \cdot mol^{-1}$$

因此,水的标准摩尔生成吉氏自由能为

$$\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,l,298.15K) = [-306676.60-(-38932.12)]J \cdot mol^{-1}$$
$$+[-\frac{1}{2}(-61128.24)]J \cdot mol^{-1}$$
$$= -237180.36J \cdot mol^{-1}$$

4.4.3 化学反应标准摩尔吉氏自由能 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$

若要计算任一化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$(298.15K),则可由参加反应的各物质的 $H_m^\ominus$(298.15K)和 $S_m^\ominus$(298.15K)来计算反应物和产物的 $G_m^\ominus$(298.15K),然后根据(4-25)式求算该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$(298.15K)。但是,在热力学函数表中一般不列出纯物质的 $G_m^\ominus$(298.15K),而只列出纯物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$(298.15K)的数值。由参加反应的纯物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$(298.15K)计算反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$(298.15K)的公式如下:

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15K) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B,298.15K) \tag{4-26}$$

任意温度 T 时,应有

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B,T) \tag{4-27}$$

根据 Hess 定律或热力学定律可以证明式(4-27)。同理也可以证得

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B,T) \qquad (4-28)$$

应该指出，由于 $H_m^\ominus(298.15K)=\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$ 只限于 298.15K，不适用于任何其他温度。故

$$H_m^\ominus(T) \neq \Delta_f H_m^\ominus(T) \quad (T \neq 298.15K)$$

因此，式(4－28)不同于式(2－75)，但两式的计算结果相同。

在"热力学第二定律"中已经指出过，只有恒温过程的 ΔG 才有物理意义。对于变温过程来说，$\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)$，若指定参考态下熵的规定值选取得不同，则 $\Delta(TS)$ 值也不同，因而 ΔG 值也不同。在恒温条件下

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T) \qquad (4-29)$$

从已知 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$，利用上式也可求出 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 值。

以上就是只用量热学的实验结果求算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的方法。还有其他求算方法，将在以后有关章节中介绍。

例　已知下表所列热力学数据，计算下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(400K)$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(400K)$



$$2C_6H_6(g) + 15O_2(g) = 12CO_2(g) + 6H_2O(g)$$

物质（气态）	温度 T/K	$C_{p,m}^\ominus$	$S_m^\ominus$	$H_m^\ominus$	$G_m^\ominus$	$\Delta_f H_m^\ominus$	$\Delta_f G_m^\ominus$
		$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$		$kJ\cdot mol^{-1}$			
C_6H_6	298.15	81.67	269.20	82.93	2.72	82.93	－129.66
	400	111.88	297.52	92.84	26.15	77.66	146.48
O_2	298.15	29.36	205.03	0	－61.09	0	0
	400	30.10	213.77	3.03	－82.47	0	0
CO_2	298.15	37.11	213.68	393.50	－457.19	－393.51	－394.38
	400	41.30	225.22	－389.49	－479.57	－393.59	－394.68
H_2O	298.15	33.60	188.74	－241.84	－298.07	－241.84	－228.61
	400	34.27	198.90	－238.36	－318.36	－242.84	－232.30

解　根据式(2－75)，

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(400K) &= \sum_B \nu_B H_m^\ominus(B,400K)\\ &=12H_m^\ominus(CO_2,g,400K)+6H_m^\ominus(H_2O,g,400K)\\ &\quad -2H_m^\ominus(C_6H_6,g,400K)-15H_m^\ominus(O_2,g,400K)\\ &=[12(-389.49)+6(-238.36)-2(92.84)\\ &\quad -15(3.03)]kJ\cdot mol^{-1}\\ &\approx -6\ 335.17kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

或根据式(4－28),

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(400\text{K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B},400\text{K})\\ &= 12\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,\text{g},400\text{K}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,\text{g},400\text{K})\\ &\quad - 2\Delta_f H_m^\ominus(C_6H_6,\text{g},400\text{K}) - 15\Delta_f H_m^\ominus(O_2,\text{g},400\text{K})\\ &= [12(-393.59) + 6(-242.84) - 2(77.66)\\ &\quad - 15(0)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= -6\,335.44\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

根据式(4－25),

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(400\text{K}) &= \sum_B \nu_B G_m^\ominus(\text{B},400\text{K})\\ &= 12G_m^\ominus(CO_2,\text{g},400\text{K}) + 6G_m^\ominus(H_2O,\text{g},400\text{K})\\ &\quad - 2G_m^\ominus(C_6H_6,\text{g},400\text{K}) - 15G_m^\ominus(O_2,\text{g},400\text{K})\\ &= [12(-479.57) + 6(-318.36) - 2(-26.15)\\ &\quad - 15(-82.47)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= -6\,375.65\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

或根据式(4－27),

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(400\text{K}) &= \nu_B \sum_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B},400\text{K})\\ &= 12\Delta_f G_m^\ominus(CO_2,\text{g},400\text{K}) + 6\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,\text{g},400\text{K})\\ &\quad - 2\Delta_f G_m^\ominus(C_6H_6,\text{g},400\text{K}) - 15\Delta_f G_m^\ominus(O_2,\text{g},400\text{K})\\ &= [12(-394.68) + 6(-232.30) - 2(146.18)\\ &\quad - 15(0)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= -6\,422.32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

或根据式(4－23),

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(400\text{K}) &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus(\text{B},400\text{K})\\ &= 12S_m^\ominus(CO_2,\text{g},400\text{K}) + 6S_m^\ominus(H_2O,\text{g},400\text{K})\\ &\quad - 2S_m^\ominus(C_6H_6,\text{g},400\text{K}) - 15S_m^\ominus(O_2,\text{g},400\text{K})\\ &= [12(225.22) + 6(198.70) - 2(297.52)\\ &\quad - 15(213.77)]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= 93.25\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$T\Delta_r S_m^\ominus(400\text{K}) = [400\times 93.25]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 37.30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(400\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(400\text{K}) - 400\Delta_r S_m^\ominus(400\text{K})$$

$$=[-6335.44-37.30]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-6372.74\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由上例可知，虽然与式(4-25)，以及式(4-27)与式(4-29)在计算方法上不同，但计算结果是相同的。即有：

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\text{K})=\sum_B \nu_B \Delta_f G_m^{\ominus}(298.15\text{K})=\sum_B \nu_B G_m^{\ominus}(\text{B},\ 298.15\text{K})$$
$$=\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\text{K})-298.15\text{K}\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\text{K}) \quad (4-30)$$

应用式(3-93)可由 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\text{K})$ 求得任一温度下化学反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$。

习　题

4-1　在300K的标准状态下，理想气体反应



$$A(g)+3B(g)\longrightarrow 2D(g)$$

进行1mol反应进度时的 $\Delta_r U_m^{\ominus}=-87.23\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r S_m^{\ominus}=8.94\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。且已知 $\Delta_r C_{V,m}=-3.8R$。试求该反应在320K，反应进度为1mol时，$\Delta_r H_m^{\ominus}(320\text{K})$ 及 $\Delta_r S_m^{\ominus}(320\text{K})$ 各为若干?

〔答案：$-93.18\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$5.828\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

4-2　某理想气体在300K时的标准熵 $S_m^{\ominus}(300\text{K})$ 为 $282.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，该气体的 $C_{V,m}=12.476\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。试求该气体在320K、200kPa时的规定熵 $S_m(320\text{K、}200\text{kPa})$ 为若干?

〔答案：$277.58\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

4-3　在300K的标准状态下



$$A_2(g)+B_2(g)\longrightarrow 2AB(g)$$

此反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}=50.00\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r S_m^{\ominus}=-40.00\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r C_{p,m}=0.5R$。试求反应400K时的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(400\text{K})$、$\Delta_r S_m^{\ominus}(400\text{K})$ 及 $\Delta_r G_m^{\ominus}(400\text{K})$ 各为若干? 此反应在400K的标准状态下能否自动地进行?

〔答案：$50.416\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$-38.804\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$65.94\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，不能自动进行〕

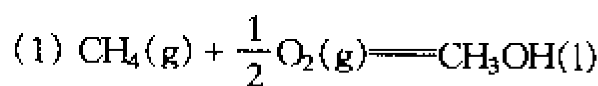
4-4　1mol理想气体($C_{V,m}=2.5R$)由始态300K、101.325kPa先恒熵压缩到405.40kPa，再恒容升温至500K，最后经恒压降温至400K。求整个过程的 W、ΔS、ΔA 及 ΔG。已知300K时 $S_m^{\ominus}=20.11\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

〔答案：3.862kJ，$-4.108\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$1.723\text{kJ}$，$2.534\text{kJ}$〕

4-5　5mol某理想气体($C_{p,m}=2.5R$)由始态400K、202.65kPa先反抗外压101.325kPa绝热膨胀至压力与环境压力相同，而后恒压降温至300K，最后经恒熵压缩到202.65kPa。求整个过程的 Q、W、ΔU、ΔH 及 ΔG。假设该气体在25℃的标准熵 $S_m^{\ominus}=119.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

〔答案：$-2\ 078.5\text{J}$，$1\ 819.7\text{J}$，-258.77J，-431.29J，$2\ 486.2\text{J}$〕

4-6　由附录查出有关物质的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\text{K})$ 与 $S_m^{\ominus}(298.15\text{K})$ 的数据，求算下列各反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\text{K})$



(1) $CH_4(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow CH_3OH(l)$



(2) $6C(石墨)+3H_2(g)=\!=\!=C_6H_6(g)$



(3) $H_2O(l)+CO(g)=\!=\!=CO_2(g)+H_2(g)$

〔答案：$-115.12kJ\cdot mol^{-1}$，$129.79kJ\cdot mol^{-1}$，$-20.058kJ\cdot mol^{-1}$〕

4-7　在400K、标准状态下理想气体间进行下列恒温恒压化学反应：$A(g)+B(g)\longrightarrow C(g)+D(g)$。求进行1mol上述反应的$\Delta_rG_m^\ominus$。已知25℃数据如下：

	A	B	C	D
$\Delta_fH_m^\ominus/kJ\cdot mol^{-1}$	0	−40	−30	0
$C_{p,m}/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	10	50	20	25
$S_m^\ominus/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	20	70	30	40

〔答案：$18.236kJ\cdot mol^{-1}$〕

4-8　已知$\Delta_fH_m^\ominus(H_2O,g,298.15K)=-241.83kJ\cdot mol^{-1}$，$S_m^\ominus(H_2O,g,298.15K)=188.72J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$S_m^\ominus(H_2,g,298.15K)=130.59J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$S_m^\ominus(O_2,g,298.15K)=205.03J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。又已知25℃液态水的饱和蒸气压为3 167.74Pa，$V_m(H_2O,l)=18mL\cdot mol^{-1}$，试判断在25℃、标准态下，$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)$反应是否可自发进行？

〔答案：$\Delta_rG_m^\ominus=-237.19kJ\cdot mol^{-1}<0$，可自发发生〕

4-9　试判断在10℃、$p^\ominus$下，白锡和灰锡哪一种晶形稳定，已知在25℃、$p^\ominus$下有下列数据：

	$\Delta_fH_m^\ominus/J\cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$C_{p,m}/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
Sn(白锡)	0	52.30	26.15
Sn(灰锡)	−2 197	44.76	25.73

4-10　在298K和10^5Pa下，金刚石和石墨的一些数据如下表所列：

	金刚石	石墨
标准摩尔燃烧焓 $\Delta_cH_m^\ominus/kJ\cdot mol^{-1}$	395.3	393.4
标准摩尔熵 $S_m^\ominus/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	2.439	5.694
密度 $\rho/g\cdot cm^{-3}$	3.513	2.260

(1)计算298K和10^5Pa下，1mol石墨转变为金刚石的ΔG。判断在常温、常压下哪一种晶型稳定？

(2)由石墨制造金刚石，必须采用加热和加压石墨来实现。试用热力学原理说明，只采取加热方法得不到金刚石，而非加压不可的理由。假定密度和熵不随温度和压力而变。

(3)在298K时，要使石墨转变为金刚石，最小需要多大的压力？

〔答案：$2.87kJ\cdot mol^{-1}$，$1\,514.4\times10^6Pa$〕

参考文献

高维山.1982.负温度.扬州师院学报(自然)，1:23

顾戊巳.1982.负绝对温度的本质，福州大学学报(自然)，1:27

潘根.1986.也谈0K热力学混乱度问题.教材通讯，5:44

邱金法.1984.0K热力学体系混乱度为零吗？教材通讯，4:30

吴征铠. 1982. 关于熵和绝对熵. 自然杂志, 8:563

徐邦付. 1987. 负 Kelvin 温度. 大学物理, 6:18

严子俊. 1981. $T=\pm\infty$状态的特性. 物理, 7:391

严子俊. 1981. 对热力学第三定律一些问题的探讨. 厦门大学学报(自然), 2:175

印永嘉, 袁云龙. 1991. 热力学第三定律不同说法的等效性. 物理化学教学文集(二), 北京: 高等教育出版社, p. 48

第 5 章　统计力学基本原理

5.1 引　　言

5.1.1　统计力学的目的

热力学研究热力学平衡体系的宏观性质及其遵守的规律性。热力学的特点是不考虑物质的内部结构，而统计力学正是这一不足点的补充。统计力学的目的是用分子的微观性质，从理论上计算出物质的宏观性质，进而解释体系的宏观性质之间规律性的本质。因此，统计力学是联系物质的微观结构和宏观性质的桥梁，其作用如下所示：

分子的性质		体系的宏观物理量
位置 X_i, Y_i, Z_i		温度 T
动量 $p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i}$		压力 p
质量 m_i		宏观质量 m
动能 ε_i	统　计　力　学 →	热力学函数 U, H, S, A, G
位能 u_{ij}		
转动惯量 I		化学平衡常数 K_a
振动频率 ν_i		化学反应速率常数 k
几何构型		

物质的宏观性质可分为两大类：一类是物质处于热力学平衡状态的宏观性质，另一类是物质处于非平衡状态的宏观性质。与此相应，从分子的性质研究前者的称为平衡态统计力学（又称统计热力学），研究后者的称为非平衡态统计力学。在这一章中仅讨论平衡态统计力学，简称为统计力学。

5.1.2　统计力学研究的对象

统计力学研究的对象是由大量粒子组成的，且处于热力学平衡状态的宏观物体。粒子是指分子、原子、电子等微观粒子，也可以是理想的无体积的质点。在热力学中，将研究的对象称为体系，又为了研究问题的方便，根据体系与环境之间有无物质和能量的交换，将体系分为敞开体系、封闭体系和孤立体系。在统计力学中，除保持用热力学的分类方法外，还有一些其他分类方法。

除了大量粒子间的弹性碰撞外，根据组成体系的粒子之间有无相互作用，体系可分为：

(1) 近独立粒子体系（或简称独立粒子体系）(assembly of independent particles)　粒子之间的相互作用十分微弱，可忽略不计；粒子之间可近似看作彼此独立的，由这样的粒子组成的体系称为近独立粒子体系。例如，理想气体。

(2) 相依粒子体系(assembly of interacting particles)　粒子之间存在着不可忽略的相互作用，不能看作彼此独立，由这样的粒子组成的体系称为相依粒子体系。例如，实际气体。

根据粒子的运动特点，体系又可分为：

(1) 定域粒子体系(assembly of localised particles)　组成体系的 N 个同类粒子各在一定的位置（即在一定的小范围内）运动，这种体系称为定域粒子体系。尽管粒子等同，但可根据粒子的位置区别它们，故又称为可别粒子体系(assembly of distinguishable particles)。例如，晶体中的 N 个原子是在固定的位置上作振动运动的，原子是定域化的，可以想像根据原子的位置编号加以区别，故晶体可作为定域粒子体系（可别粒子体系）处理。

(2) 非定域粒子体系(assembly of non-localised particles)　组成体系的 N 个同类粒子处于非定域的混乱运动中，彼此间无法区别，粒子彼此都是等同的。由这样的粒子组成的体系称为非定域粒子体系或称等同粒子体系(assembly of identical particles)。例如，纯气体和纯液体可当作等同粒子体系。

5.1.3　统计力学研究的方法

我们知道热力学的研究方法是宏观方法。它将由大量粒子组成的宏观物体当作一个宏观连续体，不需要知道体系内部粒子的结构及其宏观性质变化的细节，而只需知道体系的起始和终了的宏观状态。通过宏观可测量的变化（例如，温度、压力、体积、吸热、放热等），根据从经验概括出的热力学定律，来推知体系热力学性质的变化（例如，热力学能、焓、熵等）。

量子力学研究的对象是单个粒子（分子、原子），通过解粒子的波动方程，得到粒子的状态函数 ψ_i 及能级 ϵ_i，并结合光谱数据得到有关单个分子的性质。量子力学的研究方法是微观方法。

为了从单个分子的性质得到由大量分子组成的体系的宏观性质，必须研究大量分子的运动所遵循的统计规律性。统计力学的研究方法是在统计原理的基础上，运用力学规律对分子的微观量求统计平均值，从而得到宏观性质。因此，统计力学的研究方法也是微观方法。

统计力学是在 Maxwell 和 Boltzmann 创立的气体分子运动论(1860～1900)的基础上发展起来的。在实际计算和理论方面的主要发展是 Gibbs 的工作，他在 1902 年

编著了《统计力学基本原理》(*Elementary Principles in Statistical Mechanics*)一书。此外,Einstein 在 1902～1904 年期间发表了许多文章,使统计力学得到进一步的发展。当时量子力学尚未建立,他们还是假设构成物质的分子运动遵守经典力学规律。应用经典力学的统计力学称为经典统计。在许多场合经典统计能给出满意的结果,但在某些情况下它无法解释一些实验结果。1926 年量子力学建立后,用量子力学规律叙述分子的性质而建立起量子统计,它能解释某些经典统计不能解释的实验现象。本章重点讨论经典统计,对量子统计稍加介绍。

作为统计力学的基本原理,我们介绍一下处理近独立粒子体系的经典统计(又称 Boltzmann 统计)和量子统计的方法,以及处理相依粒子体系的系综方法。作为统计力学在物理化学中的应用,在本章中仅介绍统计力学对热力学三大定律本质的解释,并讨论晶体的统计力学处理结果。使读者明了统计力学是如何从分子的性质,得到体系的宏观性质和解释实验现象的。在以后的各章中,在讨论体系的宏观规律性后,再从微观角度,用统计力学方法得到某些宏观结果,使宏观理论和微观理论结合起来。

应该指出,我们在介绍经典统计时,没有采用统计物理学中常用的经典力学方法,而是引用量子力学的某些结果,来讨论 Boltzmann 等人用经典力学处理的问题。这样做的目的是为了使读者更易于理解和接受,更好地把物质结构知识和宏观性质联系起来。为此,读者在学习本章时,应先具备一定的数学知识、物质结构知识和量子力学基础。在下一节"预备知识"中,我们简单介绍某些量子力学的结果。

5.2 预备知识

5.2.1 体系微观状态的描述

在统计力学中,体系的状态包含两个方面的含义:一方面是体系的热力学状态,它是由表征体系特性的一些热力学参数所描述,在热力学中已讨论过;另一方面是体系的微观运动状态,粒子的微观运动状态是瞬息万变的,由大量粒子组成的体系的微观运动状态也是千变万化的。如何描述粒子的微观运动状态以及体系的微观运动状态呢?经典力学和量子力学有不同的描述方法。

5.2.1.1 经典力学的描述

1. 经典力学对粒子的微观运动状态的描述

经典力学把微观粒子当作一个质点,不考虑其内部结构,粒子的运动遵守牛顿运动方程。在经典力学中,粒子的微观运动状态由粒子的瞬时位置和瞬时速度的数值来确定。例如,在直角坐标中,粒子在某一时刻的微观运动状态由它的空间坐

标数值 x,y,z,以及瞬时速度 u_x,u_y,u_z 的数值来确定。在统计力学中,往往以广义动量 p 代替速度,以广义坐标 q 表示空间坐标。在直角坐标中,一个粒子的微观运动状态由三个广义坐标 q_x,q_y,q_z 和三个广义动量 p_x,p_y,p_z 的瞬时数值来确定。

在经典统计力学中,常常借用几何表示来描述粒子的微观运动状态。由三个广义坐标(q_x,q_y,q_z)和三个广义动量(p_x,p_y,p_z)构成一个六维空间。这六维空间称为子相宇(phase space)或称 μ 空间,“相”是指运动状态,“宇”是指空间。“子相宇”是指描述一个粒子微观运动状态的空间。子相宇中的一个点有确定的三个坐标和三个动量的数值,因此它代表一个粒子的某一微观运动状态。在经典力学中,可根据粒子的空间坐标识别它们,故在经典统计中,认为粒子是可区别的。

2. 经典力学对体系微观运动状态的描述

由 N 个粒子组成的体系,其微观运动状态由 N 个粒子的广义坐标和广义动量的瞬时数值来确定,即由 $3N$ 个广义坐标 q 和 $3N$ 个广义动量 p 的瞬时数值来确定。在直角坐标中由 $q_{x_1},q_{y_1},q_{z_1};q_{x_2},q_{y_2},q_{z_2};\cdots;q_{x_N},q_{y_N},q_{z_N};p_{x_1},p_{y_1},p_{z_1};p_{x_2},p_{y_2},p_{z_2};\cdots;p_{x_N},p_{y_N},p_{z_N}$ 的瞬时数值来表示体系在某一时刻的微观运动状态。

在此引入自由度的概念。确定一个质点或一个体系在空间的位置所必须给出的独立坐标的数目叫做自由度(degree of freedom)。例如在直角坐标中,一个粒子的自由度是3,由 N 个粒子组成的体系的自由度是 $3N$。

同样,可用 $3N$ 个广义坐标和 $3N$ 个广义动量组成一个 $6N$ 维空间,称为大相宇或 Γ 空间。大相宇是描述整个体系的微观运动状态的,大相宇中的一个点表示体系在某一时刻的微观运动状态。当体系的微观运动状态发生变化时,大相宇中的这一点也相应的变化,并划出一定的曲线称为相轨道。大相宇中的小体积元 $\mathrm{d}\tau=\mathrm{d}q\mathrm{d}p$,代表广义坐标在 q 与 $q+\mathrm{d}q$ 之间,广义动量在 p 与 $p+\mathrm{d}p$ 之间的一组状态集。注意这里的 $\mathrm{d}q$ 代表 $\mathrm{d}q_{x_1},\mathrm{d}q_{y_1},\mathrm{d}q_{z_1};\mathrm{d}q_{x_2},\mathrm{d}q_{y_2},\mathrm{d}q_{z_2};\cdots;\mathrm{d}q_{x_N},\mathrm{d}q_{y_N},\mathrm{d}q_{z_N}$;$\mathrm{d}p$ 代表 $\mathrm{d}p_{x_1},\mathrm{d}p_{y_1},\mathrm{d}p_{z_1};\mathrm{d}p_{x_2},\mathrm{d}p_{y_2},\mathrm{d}p_{z_2};\cdots;\mathrm{d}p_{x_N},\mathrm{d}p_{y_N},\mathrm{d}p_{z_N}$。简言之,由 N 个粒子组成的体系在某一时刻的微观运动状态或用大相宇中的一个点表示,或用子相宇中 N 个点的分布来表示。

5.2.1.2 量子力学的描述

1. 量子力学对粒子微观运动状态的描述

量子力学的观点认为同种微观粒子是等同的,不可区别的。同时认为粒子具有波粒二象性。根据测不准原理,粒子不可能同时具有确定的坐标和动量数值。因此粒子的微观运动状态就不能用经典力学的方法描述。量子力学用波函数 ψ 的数值描述粒子的微观运动状态。一个 ψ_i 的数值表示粒子一个可能的微观运动

状态。用量子力学描述的微观运动状态又称为量子状态(quantum state)。$\psi_i^* \psi_i \mathrm{d}\tau$表示粒子在坐标$q \sim q+\mathrm{d}q$之间,动量在$p \sim p+\mathrm{d}p$之间出现的概率。微观粒子的运动不遵守牛顿方程而是遵守薛定谔方程(Schrödinger equation)。通过解粒子的薛定谔方程可得到粒子的波函数ψ_i,以及与ψ_i相对应的能级(energy level)ε_i,从粒子能级的表达式可看出粒子的能级(即能量)是量子化的。在同一能级ε_i上,有时只对应有一个波函数(又称状态函数)ψ_i,则此能级是非简并的,有时同一ε_i能级上有g_i个状态函数φ_i,则此能级是简并的,简并度(degeneracy)为g_i。g_i就是ε_i能级上的量子状态数。因此,在量子力学中用粒子的状态函数ψ_i、能级ε_i、简并度g_i的数值来描述粒子的微观运动状态,而ψ_i、ε_i、g_i又是由一套量子数决定的。

2. 量子力学对体系微观运动状态的描述

要描述由N个粒子组成的体系在某一时刻的微观运动状态,似乎只要解N个薛定谔方程,求出每个粒子的状态函数。但目前这在实际上是做不到的。例如,1mol 气体,有6.023×10^{23}个分子,要解6.023×10^{23}个薛定谔方程,不仅在数学上非常困难,而且也无法建立这么多的方程,因为气体分子是等同的,不可区别的。因此必须借助统计力学。我们只要从量子力学求出一个粒子的可能的全部能级ε_i,以及每个能级上的量子状态数g_i,同时知道N个粒子在某一时刻在这些能级上分布的数目,每一可区别的分布方式代表体系的某一微观运动状态,即知道粒子在每一个能级上出现的概率,就能确定由N个粒子组成的体系在这一时刻的微观运动状态。在统计力学中并不需要粒子状态函数ψ_i的具体形式,只需要粒子能级的具体表达式。

5.2.1.3 相空间与量子状态的关系

上面从经典力学和量子力学两个方面讨论了如何描述单个粒子和体系的微观运动状态。在这两种描述方法之间有什么关系呢?在某些量子特征不显著的情况下,将经典力学描述的子相宇中的一个点代表的粒子的某一微观运动状态,修正为h^3的一个小体积元来代表粒子的某一微观运动状态(即某一量子状态)。将大相宇中的一个点修正为h^{3N}的一个小体积元来代表体系某一微观运动状态。这里h是 Planck 常量。这种修正,在经典力学中看来是无法理解的。这只能从粒子不服从经典力学规律,而服从量子力学规律得到解释。根据量子力学的测不准原理,一个粒子的坐标q和动量p不可能同时具有确定的数值。只能在一定限度的误差Δq和Δp范围内同时被确定,并且Δq和Δp满足如下的测不准关系式

$$\Delta p_x \cdot \Delta q_x \approx h$$

$$\Delta p_y \cdot \Delta q_y \approx h$$

$$\Delta p_z \cdot \Delta q_z \approx h$$

或表示为

$$\Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \approx h^3$$

在经典力学的子相宇中，某一个 q_x、q_y、q_z，p_x、p_y、p_z 的瞬时值表示粒子的某一微观状态，另一个 $q_x{}'$、$q_y{}'$、$q_z{}'$，$p_x{}'$、$p_y{}'$、$p_z{}'$的瞬时值代表粒子的另一微观状态。从量子力学观点看，若这两状态间差别在上述关系范围内，实际上只代表一个状态。所以在子相宇中一个 h^3 的体积元代表粒子的一个微观状态。这样修正后经典力学与量子力学得到相同的结果。

同理，在 $6N$ 维的大相宇中，一个 h^{3N}的体积元代表N 个粒子的体系的一个微观状态。应该强调指出，用修正后的经典力学描述量子状态只是在量子特征不显著的情况下才适用，而不是对任何体系都适用。因为粒子终究是服从量子力学规律的，所以只有应用量子力学规律才能得到正确的结果。

5.2.2　分子的运动形式和能级表达式

5.2.2.1　分子运动形式

分子是由一定数目的原子组成的，各原子按照一定排列方式通过化学键紧密地连结起来。分子中各个原子并非被冻结僵化，而是时刻不停地振动着。如果把原子间的结合力比作弹簧，那么整个分子便像是球和弹簧串成的体系。各种分子都有其确定的形状和大小。除单原子分子(如 He)以外，一般分子皆非圆球形状。相应地，其热运动方式就不仅有平动，而且还可能包括转动和振动。简单地说，平动是分子在空间的整体运动，也可看作分子的质量中心在空间的位移。转动是分子绕着质量中心的旋转。振动是分子中各原子偏离其平衡点的相对位移。分子运动形式除平动、振动和转动外，还有电子运动和原子核运动。但是在一般情况下，原子核始终保持不变，绝大多数分子的电子运动也都处于基态，而且不易被激发。

我们可以近似地认为分子的各种运动形式之间是彼此独立无关的。因此，分子运动的能量可近似地看作各运动形式能量之和。前面已讨论过，要叙述体系的微观运动状态，需要知道组成体系的分子的能量和各能级上的简并度，而分子的能量 ε 是各运动形式的能量之和：

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$$

$$\psi = \psi_t \cdot \psi_r \cdot \psi_v \cdot \psi_e \cdot \psi_n$$

$$g = g_t \cdot g_r \cdot g_v \cdot g_e \cdot g_n$$

下面讨论各种运动形式能量的表达式。

5.2.2.2　子的能级表达式

分子的平动可看作一个三维平动子(three-dimensional translational particle)在

势箱中的自由运动。分子的转动可用刚性转子(rigid rotor)来处理,而每个振动自由度上的振动可作为一个独立的一维谐振子(one-dimensional harmonic oscillator)来处理。这些子的能级公式在量子力学中已有详细推导,在此只引用其结果。

1. 三维平动子的平动能

设粒子质量为 m,在体积为 $a\times b\times c$ 的长方形势箱中自由运动。在箱内粒子运动的位能 $U_{\mathrm{I}}=0$。因粒子不能跑出箱外,可以想像在箱面上的位能 $U_{\mathrm{I}}=\infty$。此三维平动粒子(当作一个质点)的薛定谔方程为

$$\nabla^2\psi_{\mathrm{t}}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\varepsilon_{\mathrm{t}}\psi_{\mathrm{t}}=0 \tag{5-1}$$

式中 $\nabla^2\equiv\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$,称为拉普拉斯算符;$\varepsilon_{\mathrm{t}}$是粒子的平动能;$\psi_{\mathrm{t}}$是描述粒子平动运动的波函数。解波动方程可知,要使求得的波函数 ψ_{t}在势箱内满足单值、有限、连续的标准条件,只有在能量 ε_{t}取如下数值时才有可能

$$\varepsilon_{\mathrm{t}}=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{5-2}$$

式中 n_x,n_y,n_z 分别为 x,y,z 轴方向的平动量子数,可取任意正整数,$n_x,n_y,n_z=1,2,3\cdots$。当势箱为正方体时,$a^2=b^2=c^2=-V^{2/3}$,V 是势箱体积,则平动能式(5-2)可写为

$$\varepsilon_{\mathrm{t}}=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \tag{5-3}$$

从平动能 ε_{t}公式可看出:

(1) 平动能不是任意的,而必须随平动量子数的变化而跳跃地变化,即平动能是量子化的。

(2) 平动能与粒子运动所占据的体积 V 有关,体积愈大,平动能愈小。

(3) 平动能是简并的。简并度就是不同的 n_x,n_y,n_z 具有的同一能量数值的组合方式数。

三维平动子的最初几个能级可表示如下:

每一套 n_x、n_y、n_z 的数值对应一个状态函数 ψ,即对应一个量子状态(微观运动状态)。在最低能级上只有一个量子状态,简并度 $g_{\mathrm{t}}=1$,在次一能级上有三个量子状态,简并度 $g_{\mathrm{t}}=3$。

2. 刚性转子的转动能

双原子分子绕质心的转动可看作一个刚性转子绕质心的转动。刚性转子在转动中保持形状和大小不变。若分子中两原子间的距离为 r,原子质量分别为 m_1 和 m_2,则转子的约化质量(reduced mass)$\mu\equiv\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$,转子的转动惯量(moment

of inertia) $I \equiv \mu r^2$。转子转动时没有位能，$U_I=0$，总转动能为 ε_r，则其薛定谔方程为

$$\nabla^2\psi_r + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\varepsilon_r\psi_r = 0$$

能　量 $\left(\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\right)$	量子数数值			简并度
	n_x	n_y	n_z	g_t
3	1	1	1	1
	1	2	1	
6	2	1	1	3
	1	1	2	
	2	2	1	
9	1	2	2	3
	2	1	2	
⋮		⋮		⋮

将薛定谔方程化为球坐标的形式，并求得对应波函数 ψ_r的转动能为

$$\varepsilon_r = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} \tag{5-4}$$

式中 J 是转动量子数，$J=0$、1、2、3…。从转动能级公式可看出：

(1) 转动能级是量子化的；

(2) 转动能与转动惯量 I、转动量子数 J 有关；

(3) 转动能级是简并的。

对应于一个 J 值，在 z 轴方向有 $(2J+1)$ 个角动量分量，即有 $(2J+1)$ 个 M_J 数值(磁量子数)。对一个 J 值，M_J 值为：

$$-J, -J+1, -J+2, \cdots, 0, 1, 2, \cdots J$$

转动能级的简并度为 $(2J+1)$。最初几个转动能级如下表所示。

转动能量 $\left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right)$	J 值	简并度 $g_r=2J+1$	转动能量 $\left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right)$	J 值	简并度 $g_r=2J+1$
0	0	1	12	3	7
2	1	3	⋮	⋮	⋮
6	2	5			

3. 一维谐振子的振动能

假如双原子分子中，只有沿化学键方向的振动，而且原子在平衡位置附近的振

动是一个简谐振动(harmonic vibration)。这样双原子分子的振动可看成一个球和弹簧的振动,这个球可当作一维谐振子,谐振子的约化质量 $\mu=\dfrac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$。双原子分子的振动可看作一维谐振子的振动。谐振动(简谐振动)是指振动符合胡克定律,$f=-kx$(k 称为弹力常数)。经典力学可给出弹力常数 k 与简谐振动频率 ν 的关系为

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

由于 $f=-\dfrac{\mathrm{d}U_I}{\mathrm{d}x}$,$f=-kx$,代入并进行积分,就可求得这一体系的位能函数 U_I 为

$$U_I=\frac{1}{2}kx^2=2\pi^2\nu^2\mu x^2$$

若 ε_v为振子能量,则其薛定谔方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_v}{\mathrm{d}x_2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}(\varepsilon_v-2\pi^2\nu^2\mu x^2)\psi_v=0$$

解薛定谔方程得到

$$\varepsilon_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu \tag{5-5}$$

式中 v 是振动量子数,$v=0,1,2,\cdots$。从能级公式可看出:

(1) 振动能是量子化的;

(2) 当 $v=0$ 时,$\varepsilon_0=\dfrac{1}{2}h\nu$,称为零点振动能;

(3) 一维谐振子的振动能级是非简并的,$g_v=1$。这是由于一维谐振子只有一个自由度,其波函数只由一个量子数 v 决定。对应于一个量子数 v,就有一个振动能级,在此能级上只有一个波函数。最初几个一维谐振子振动能级可表示如下:

能量	v	简并度 g_v	能量	v	简并度 g_v
$\frac{1}{2}h\nu$	0	1	$\frac{7}{2}h\nu$	3	1
$\frac{3}{2}h\nu$	1	1	$\frac{9}{2}h\nu$	4	1
$\frac{5}{2}h\nu$	2	1	⋮	⋮	⋮

5.2.2.3　各种运动形式能级间隔的大小

在统计力学中,经常需要把分子各种运动形式的能级间隔与 kT 数量相比较,

k 是 Boltzmann 常量，T 是热力学温度。与 kT 比较的目的在于区分哪些运动形式的能级是紧密的，可以作为能量连续变化的经典情况处理；哪些运动形式的能量量子化特征特别显著，不能作为经典情况处理。

在室温时，$T=298\text{K}$，$kT=4\times10^{-21}\text{J}$。例如，当氮分子运动于边长为 $a=10^{-1}\text{m}$ 的立方容器中，分子质量 $m=4.56\times10^{-26}\text{kg}$，转动惯量 $I=13.9\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2$，振动波数 $\tilde{\nu}=236\ 000\text{m}^{-1}$，求各种运动形式的能级间隔如下。

1. 平动能级间隔

最低能级

$$n_x=n_y=n_z=1$$

$$\varepsilon_t^{(1)}=\frac{3h^2}{8mV^{2/3}}$$

次一能级

$$n_x=2\quad n_y=1\quad n_z=1$$

$$\varepsilon_t^{(2)}=\frac{6h^2}{8mV^{2/3}}$$

$$\Delta\varepsilon_t=\varepsilon_t^{(2)}-\varepsilon_t^{(1)}=\frac{3h^2}{8mV^{2/3}}$$

将 $h=6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$，$m=4.56\times10^{-26}\text{kg}$，$V=a^3=10^{-3}\text{m}^3$ 等数值代入得

$$\Delta\varepsilon_t=10^{-40}\text{J}=10^{-19}kT$$

2. 转动能级间隔

$$J=0\quad \varepsilon_r^{(0)}=0$$

$$J=1\quad \varepsilon_r^{(1)}=\frac{2h^2}{8\pi^2 I}$$

$$\Delta\varepsilon_r=\varepsilon_r^{(1)}-\varepsilon_r^{(0)}=\frac{2h^2}{8\pi^2 I}=10^{-23}\text{J}=10^{-2}kT$$

3. 振动能级间隔

$$\nu=0\quad \varepsilon_v^{(0)}=\frac{1}{2}h\nu$$

$$\nu=1\quad \varepsilon_v^{(1)}=\frac{3}{2}h\nu$$

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_v&=\varepsilon_v^{(1)}-\varepsilon_v^{(0)}=h\nu=hc\tilde{\nu}\\&=6.626\times10^{-34}\times3\times10^8\times236\ 000\text{J}=4\times10^{-20}\text{J}\\&=10kT\end{aligned}$$

由此可知，平动能级间隔很小。平动能可看作是连续变化的，一般平动运动可当作经典情况处理。振动能级间隔已达 $10kT$，故振动能级必须考虑能量变化的

不连续性，而转动能级在多数情况下也可以作为经典情况处理。

多数分子内的电子能级间隔相当大，一般比振动能级大 1～2 个数量级，约在 $100kT$ 左右。因此在常温下，电子经常处于最低能级（即基态）而不激发。但是当温度较高时，电子可能出现在激发态。另外还有少数分子，例如 NO 常温下，电子能级差超过 kT 值不多，对于这些分子，较高电子能级的电子态也需考虑。分子中电子能级没有统一的规律性，必须根据光谱实验结果，逐个分子进行分析。

原子核的能级差更大，在一般的物理化学过程中，原子核总是处于最低的基态能级上，而没有变化。

5.2.3 统计力学的基本定理

5.2.3.1 概率定理

统计力学基本出发点是体系由大量粒子组成，例如 1mol 物质由 6.023×10^{23} 个分子组成。这么多分子之间碰撞极其频繁，每 10^{-10}s 就要碰撞一次。因此，整个体系每秒钟要经历 10^{35} 次变化，也就是说体系的微观运动状态是不断变化的。这些微观状态的变化是宏观条件所不能控制的，它们在某一时刻可能出现，也可能不出现。即在一定的宏观条件下，体系的各个微观运动状态各以一定的概率出现，这就称为概率定理。

5.2.3.2 宏观量是微观量的平均值定理

对体系进行宏观观测得到的物理量，都是在观测的时间范围内的平均值。即使观测时间非常之短，由于体系的微观运动状态瞬变万千，在这非常短的观测时间内，体系的所有的微观运动状态都可能全部出现。因此，体系在一段时间内观测的宏观量，等于相应的微观量对所有的微观运动状态的平均值。这就是宏观量是微观量的平均值定理。

设有一物理量 F，体系在第 i 个微观运动状态时，物理量 F 的数值为 F_i（这是微观量），F_i 在体系的第 i 个微观运动状态的概率为 P_i，则观测到的宏观量 $\langle F\rangle$ 为

$$\langle F\rangle = \sum_{i=1}^{\Omega} F_i P_i \tag{5-6}$$

式中 Ω 是体系的总微观状态数。

应当指出，所谓热力学量在体系处于热力学平衡时有恒定值，只能大体上这样说，事实上宏观量要经历涨落。在统计规律性所控制的体系中，必有涨落是完全自然的。这种涨落之所以在实际中不经常观测到，那是因为我们所讨论的体系所含的粒子数十分巨大，而且微观状态变化又是十分迅速所致。

5.2.3.3 等概率定理

对于热力学平衡状态的孤立体系(U,V,N 恒定的体系),其所有的各个微观运动状态都有相同的概率。

$$P_1 = P_2 = P_3 = \cdots = P_\Omega = \frac{1}{\Omega}$$

这就是等概率定理。式中 Ω 是体系的总微观状态数;$P_1,P_2\cdots$是每个微观运动状态出现的概率。等概率定理是统计力学的一个基本假设,虽然不能直接证明,但它推论出的一切结果都是正确的。

5.2.3.4 Boltzmann 熵定理

Boltzmann 熵定理的形式是

$$S = k\ln\Omega$$

1906 年 M. Planck 得到这一关系式,但第一个承认并应用它的是 L. Boltzmann,故称为 Boltzmann 熵定理。Boltzmann 熵定理适用于孤立体系。式中 S 是孤立体系的熵;Ω 是孤立体系的总微观状态数;k 是 Boltzmann 常量。

由热力学可知,孤立体系中的一切自发过程,体系的熵 S 总是增加的,在达到热力学平衡时,体系的熵达到最大值。由概率论可知,孤立体系中的一切自发过程,都是从概率小的向概率大的方向进行,从微观状态数少的向微观状态数多的方向进行。在达到平衡时,体系的总微观状态数也达到最大值。因为 S 和 Ω 都是状态函数(即都是 U,V,N 的函数),所以两者之间必有一定的联系,可用函数关系表示

$$S = f(\Omega) \tag{5-7}$$

为了确定这一函数的形式,设有两个体系,其熵和总微观状态数分别为 S_1、Ω_1 和 S_2、Ω_2,则有

$$S_1 = f(\Omega_1) \quad S_2 = f(\Omega_2) \tag{5-8}$$

如果把这两个体系组成一个大的复合体系,由于熵是广度性质,具有加和性,复合体系的熵 S 是两个体系的熵之和

$$S = S_1 + S_2 \tag{5-9}$$

根据概率的性质,两个彼此独立,互不相关的事件同时发生的概率,等于这两个事件概率的乘积

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$$

因此

$$S = f(\Omega) = f(\Omega_1 \times \Omega_2) \tag{5-10}$$

由式(5-8)和(5-9)得

$$S = S_1 + S_2 = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \tag{5-11}$$

比较式(5-10)和(5-11)得

$$f(\Omega) = f(\Omega_1 \times \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

从数学上可证明,惟一能满足这关系的函数 $f(\Omega)$ 必是对数函数形式

$$f(\Omega) = k\ln\Omega + C$$

则

$$S = k\ln\Omega + C \tag{5-12}$$

式(5-12)就是著名的 Boltzmann 熵定理,式中 k、C 是常数,k 是 Boltzmann 常量。以后将证明

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.3805 \times 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

式中 R 是摩尔气体常量,N_A 是 Avogadro 常量。常数 C 是 $\Omega = 1$ 时的熵值,即 $C = S_0$。热力学第三定律已规定:$T \to 0$ 时,$S_0 = 0$。为了一致起见,在统计力学中规定 $C = 0$。将 Boltzmann 熵定理写成简便的形式

$$S = k\ln\Omega \tag{5-13}$$

因为熵是宏观物理量,而 Ω 是一个微观量,所以这个公式成为孤立体系宏观与微观联系的桥梁。通过这个公式使统计力学与热力学发生了联系,奠定了统计热力学的基础。

5.3　近独立粒子体系的统计规律性

近独立定域粒子体系遵守 Boltzmann 统计。经典力学认为一切微观粒子都是可以区分的,因此 Boltzmann 统计又称经典统计。量子力学认为一切同种微观粒子都是等同的、不可区分的,因此近独立等同粒子体系应遵守量子统计。但在大多数情况下量子统计与修正的经典统计得到相同的结果。以下将分别予以介绍。

5.3.1　近独立定域粒子体系

此处讨论的对象是由大量的近独立定域粒子组成的体系,其目的是从微观结构数据得到体系的热力学性质,联系的桥梁是 Boltzmann 熵定理 $S = k\ln\Omega$。在数学上虽然不能精确求出体系的总微观状态数 Ω,但可用最可几分布所拥有的最大微观状态数的对数 $\ln t_m$ 代替 $\ln\Omega$,这样就能求出体系的热力学函数。因此,求最可几分布将是 Boltzmann 统计的核心。为此,必须首先了解体系的分布类型及某一分布类型的微观状态数,应用数学上求极值的方法就能求出最可几分布及其对应的最大微观状态数 t_m。

5.3.1.1　简单体系的能量分布及其微观状态数

首先讨论一个简单的体系,然后推广到由大量粒子组成的体系。假想一个体

系由三个彼此独立的一维谐振子组成,体系的总能量为$\frac{9}{2}h\nu$,ν是一维谐振子的振动频率。这三个谐振子分别在定点 a、b、c 附近振动,借三者的位置可以对它们编号加以区别,所以这体系可看作为近独立可别粒子体系。

1. 简单体系的能量分布类型

前面已讨论过,体系在某一时刻的微观运动状态是由组成体系的 N 个粒子在粒子许可能级上的一套分布数目所描述的。这一套分布数目称为体系的能量分布,或称为体系的某一能量分布类型(configuration)。

简单体系由三个可别的一维谐振子组成,$N=3$,体系的总能量 $U=\frac{9}{2}h\nu$。满足这两个限制条件,体系有多少种分布类型?或称有多少种分布构型?这首先需要知道粒子的许可的能级是什么?一维谐振子的能级公式为

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad v = 0,1,2,\cdots$$

能级为 $\varepsilon_0=\frac{1}{2}h\nu,\varepsilon_1=\frac{3}{2}h\nu,\varepsilon_2=\frac{5}{2}h\nu,\cdots$;简并度分别为 $g_0=1,g_1=1,g_2=1,g_3=1,\cdots$。满足 $U=\frac{9}{2}h\nu,N=3$ 这两个限制条件的分布类型只有三种:

类　型	$\varepsilon_0\left(\frac{1}{2}h\nu\right)$	$\varepsilon_1\left(\frac{3}{2}h\nu\right)$	$\varepsilon_2\left(\frac{5}{2}h\nu\right)$	$\varepsilon_3\left(\frac{7}{2}h\nu\right)$
A 型分布	$n_0=0$	$n_1=3$	$n_2=0$	$n_3=0$
B 型分布	$n_0=2$	$n_1=0$	$n_2=0$	$n_3=1$
C 型分布	$n_0=1$	$n_1=1$	$n_2=1$	$n_3=0$

每一种分布类型必须满足下列两个限制条件

$$n_0 + n_1 + n_2 + n_3 = N = 3 \tag{5-14}$$

$$n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 = U = \frac{9}{2}h\nu \tag{5-15}$$

由于粒子之间是彼此独立无关的,没有相互作用的位能,所以体系的能量等于各个粒子的动能之和。

2. 每一种分布类型的微观状态数

所谓某一种分布类型,只指出在每一能级上有多少个粒子,但并没有指定是哪几个粒子。因此,实现这一分布类型尚有不同的方式数。每一种可区别的方式代表体系的一个可区别的微观状态。

每一种分布类型的微观状态数 t 与粒子分布数之间的关系可从表 5-1 直观看出。所谓分布类型的微观状态数(number of complexion)就是实现这一分布类型

的方式数。若每个粒子占据一个能级，由于粒子可以区别，不同能级上的两个粒子交换一次，就产生不同的微观运动状态，三个不同粒子共有 3! 个排列方式。一维谐振子的能级是非简并的，一个能级上只有一个量子状态，同一能级上的粒子交换一次并不产生新的排列方法，应从总排列方法中将它扣除掉。因此，每种分布类型的微观状态数为

$$t_A = \frac{3!}{0!3!0!0!} = 1$$

$$t_B = \frac{3!}{2!0!0!1!} = 3$$

$$t_C = \frac{3!}{1!1!1!0!} = 6$$

用通式可表示为

$$t = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!n_3!}$$

3. 体系的总微观状态数 Ω

表 5-1　简单体系的能量分布类型

$\varepsilon_3=\frac{7}{2}h\nu$		c	b	a						
$\varepsilon_2=\frac{5}{2}h\nu$					c	b	c	a	a	b
$\varepsilon_1=\frac{3}{2}h\nu$	$a\ b\ c$				b	c	a	c	b	a
$\varepsilon_0=\frac{1}{2}h\nu$		$a\ b$	$a\ c$	$b\ c$	a	a	b	b	c	c
微观状态编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
分布类型	A	B			C					
微观状态数	1	3			6					
概　　率	$\frac{1}{10}$	$\frac{3}{10}$			$\frac{6}{10}$					

体系的总微观状态数是体系的各分布类型微观状态数之和

$$\Omega = t_A + t_B + t_C = 1 + 3 + 6 = 10$$

各种分布类型出现的概率 P 分别为

$$P_A = \frac{t_A}{\Omega} = \frac{1}{10} \quad P_B = \frac{t_B}{\Omega} = \frac{3}{10} \quad P_C = \frac{t_C}{\Omega} = \frac{6}{10}$$

其中以 C 型分布的概率为最大，它的微观状态数接近总微观状态数。这里的 P_A、P_B、P_C 是数学上的概率，称为数学概率。式中 t_A、t_B、t_C 是某一分布类型的微观

状态数，即实现某一分布的方式数，在热力学上称为热力学概率。

$$数学概率=\frac{某分布的微观状态数}{总微观状态数}=\frac{t}{\Omega}$$

显然，数学概率的数值只能在 0 和 1 之间，而热力学概率是一个很大的数值，

$$热力学概率=数学概率\times总微观状态数$$

一定宏观状态(平衡状态)下的总微观状态数是一定的，因此数学概率正比于热力学概率。

从以上的讨论可以看出：

(1) 根据等概率定理，体系的每一个微观运动状态出现的概率是相等的，均等于$\frac{1}{\Omega}$。

(2) 体系可能的各种能量分布类型的概率是不相等的。其中一定有一个概率为最大、微观状态数为最多的能量分布类型，此分布类型称为最可几分布，上例中的 C 型分布的概率为最大。t_C 对 Ω 贡献最大。

(3) 不能确切知道在某一时刻，某个能级上分布的是哪几个粒子，因为粒子是一刻不停息地运动着的。只能知道在某一时刻，粒子出现在某一能级上的概率，或者说只能知道体系在某一时刻，出现在某一量子状态的概率。例如，从表 5-1 可看出，在 ε_0 能级上出现一个粒子的概率是$\frac{6}{10}$，出现两个粒子的概率是$\frac{3}{10}$，出现三个粒子的概率是零。

(4) 不能确切知道在某一时刻某一能级上的粒子数，因为它们总在变化着。但是根据平均值定理可以求出每个能级上的平均粒子数

$$\langle n_j\rangle=\sum_{k=1}^{\Omega}n_j(k)P_k$$

式中$\langle n_j\rangle$是第 j 能级上的平均粒子数，它是一个宏观量；$n_j(k)$是第 j 能级上，第 k 个量子状态的粒子数，它是一个微观量；P_k 是第 k 个量于状态出现的概率。从表 5-1可得出各能级上的平均粒子数分别为

$$\langle n_0\rangle=\left(2\times\frac{1}{10}\right)\times3+\left(1\times\frac{1}{10}\right)\times6=1.2$$

$$\langle n_1\rangle=\left(3\times\frac{1}{10}\right)+\left(1\times\frac{1}{10}\right)\times6=0.9$$

$$\langle n_2\rangle=\left(1\times\frac{1}{10}\right)\times6=0.6$$

$$\langle n_3\rangle=\left(1\times\frac{1}{10}\right)\times3=0.3$$

因而可看出，分布的规律是基态能级上出现的平均粒子数最多；能级愈高，平均粒

子数愈少,这是符合客观规律的。

5.3.1.2 近独立定域粒子体系的能量分布及其微观状态数

将上面讨论的结果推广到由 N 个近独立定域粒子组成的体系。N 是一个很大的数,如 1mol 晶体,N 就是 6.023×10^{23}。

设想一个模型体系,它是由 N 个同种粒子组成,粒子的运动是定域的,可根据粒子的位置区别它们,所以粒子是可区别的。此外,假设粒子之间是彼此独立无关的,彼此间没有相互作用。因此,体系的能量是各个粒子的能量之和。统计单位是单个粒子,但粒子之间有弹性碰撞,可彼此交换平动能量。根据量子力学的观点,粒子的能量是不连续的,分立的。因为是同种粒子,所以每个粒子的能级均为 $\epsilon_0,\epsilon_1,\epsilon_2,\cdots\epsilon_j$。由于假设了能量可从一个粒子传递到另一个粒子,因而可以认为在每个能级上的粒子数可连续地变化。原子晶体可近似地当作如上所述的模型体系。

能级	在某一时刻 分布类型 X	在另一时刻 分布类型 X'	再另一时刻 分布类型 X''	…… ……
ϵ_0	n_0	n_0'	n_0''	…
ϵ_1	n_1	n_1'	n_1''	…
ϵ_2	n_2	n_2'	n_2''	…
⋮	⋮	⋮	⋮	
ϵ_j	n_j	n_j'	n_j''	…
⋮	⋮	⋮	⋮	
微观状态数	t_X	$t_{X'}$	$t_{X''}$	…

1. 体系的能量分布

设组成体系的粒子数为 N,体系的总能量为 U,粒子的许可的能级为 $\epsilon_0,\epsilon_1,\epsilon_2,\epsilon_3,\cdots,\epsilon_j,\cdots$,能级上的简并度分别为 $g_0,g_1,g_2,g_3,\cdots,g_j,\cdots$。体系可能的能量分布类型:($j$ 表示许可的能级)由于粒子数 N 很大,不像简单体系只有三种能量分布类型,而是有很多种分布类型。每一套分布数目(each set of population numbers)$n_0,n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$代表体系的某一能量分布类型,但每种分布类型都要满足下列限制条件。

$$\sum n_j = \sum n_j' = \sum n_j'' = \cdots = N \tag{5-16}$$

$$\sum n_j\epsilon_j = \sum n_j'\epsilon_j = \sum n_j''\epsilon_j = \cdots = U \tag{5-17}$$

所谓体系的能量分布,即在一定的宏观条件下,在某一时刻,组成体系的 N 个粒子在粒子许可能级上的分布数,称为体系在这一时刻的能量分布(或称能量分布类型)。体系除有能量分布外,还有速度分布,在一定的宏观条件下,在某一时刻,组成体系的 N 个粒子在粒子许可的速度数值上的分布数,称为体系在这一时刻的速

度分布。

2. 体系某一能量分布类型的微观状态数 t_X

由于能级是简并的，不仅有可别粒子在各能级上的分布问题，还有在同一能级上的不同量子状态上的分布方式数问题。

某一能量分布类型 X：

能级	ε_0	ε_1	ε_2	$\cdots$	ε_j	$\cdots$
简并度	g_0	g_1	g_2	$\cdots$	g_j	$\cdots$
能级上粒子数	n_0	n_1	n_2	$\cdots$	n_j	$\cdots$

要求这一分布类型的微观状态数 t_X。为简单起见，先将能级看作是非简并的，只考虑粒子按能级分布的微观状态数，然后再考虑按简并态分布的微观状态数。两者相乘就是粒子按简并能级分布的微观状态数，即此分布类型的微观状态数。

(1) 粒子按非简并能级排列的微观状态数

上面讨论的三个一维谐振子体系，由于一维谐振子的能级是非简并的，能量分布的微观状态数表达式 $t=\dfrac{N!}{n_0!\ n_1!\ n_2!\ n_3!}$ 可推广到 N 个可别粒子体系按能级分布的微观状态数

$$t_X=\frac{N!}{n_0!\,n_1!\,n_2!\cdots n_j!}=\frac{N!}{\prod\limits_j n_j!}$$

如何进一步理解这一能量分布微观状态数的表达式呢？假设 N 个粒子的能量全不一样，也就是说一个粒子占据一个能级，N 个粒子占据 N 个能级，这好比 N 个不同元素在 N 个不同点阵上的全排列。排列的方式数为：$N(N-1)(N-2)\cdots 3\cdot2\cdot1=N!$，一种可区别的排列方式代表一种微观运动状态，$N$ 个可别粒子在 N 个不同能级(一个粒子占一个能级)上的微观状态数为 $N!$。但是这 N 个粒子的能量并不是完全不同，而是

有 n_0 个粒子的能量同为 ε_0

有 n_1 个粒子的能量同为 ε_1

有 n_2 个粒子的能量同为 ε_2

……

有 n_j 个粒子的能量同为 ε_j

在只有一个量子状态的同一能级上(非简并)粒子的交换并不引起分布方式的变化。因此，在 $N!$ 个排列方法中应扣除同一能级上粒子互换而产生的方法数 $n_j!$，粒子按非简并能级排列的微观状态数为

$$\frac{N!}{n_0!\,n_1!\cdots n_j!}\quad 或\quad \frac{N!}{\prod\limits_j n_j!}\quad (j=0,1,2,\cdots)$$

(2) 粒子按简并态排列的微观状态数

若能级是简并的,在 ε_j 能级上有 g_j 个简并度,即拥有 g_j 个不同的量子状态,而且假设每个量子状态容纳的粒子数不受限制,也就是每个量子状态可以重复出现,则在 ε_j 能级上的 n_j 个粒子在 g_j 个简并态内有 $g_j \cdot g_j \cdot g_j \cdots = g_j^{n_j}$ 个分布方式。

在 ε_0 能级上有 n_0 个粒子,由于有 g_0 个简并态,产生 $g_0^{n_0}$ 个微观状态

在 ε_1 能级上有 n_1 个粒子,由于有 g_1 个简并态,产生 $g_1^{n_1}$ 个微观状态

……

在 ε_j 能级上有 n_j 个粒子,由于有 g_j 个简并态,产生 $g_j^{n_j}$ 个微观状态

……

因此,某一分布类型 $n_0, n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots$ 在各能级的简并态上分布的方式数为

$$g_0^{n_0} \cdot g_1^{n_1} \cdot g_2^{n_2} \cdot g_3^{n_3} \cdots g_j^{n_j} = \prod_j g_j^{n_j}$$

(3) 某一分布类型的微观状态数 t_X

由上面的讨论可得到,对于某一分布类型 X 来说,它所拥有的微观状态数 t_X 应为 N 个粒子按非简并能级排列的方式数 $\dfrac{N!}{\prod n_j!}$ 和按简并态排列的方式数 $\prod_j g_j^{n_j}$ 的乘积

$$t_X = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \prod_j g_j^{n_j} = N! \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \tag{5-18}$$

同理,对另一种分布类型 X' 来说

$$\begin{matrix} \varepsilon_0, & \varepsilon_1, & \varepsilon_2, & \cdots & \varepsilon_j & \cdots \\ g_0, & g_1, & g_2, & \cdots & g_j & \cdots \\ n_0', & n_1', & n_2', & \cdots & n_j' & \cdots \end{matrix}$$

其微观状态数 $t_{X'}$ 为

$$t_{X'} = N! \prod_j \frac{g_j^{n_j'}}{n_j'!}$$

对再一种分布类型 X'' 来说,其微观状态数 $t_{X''}$ 为

$$t_{X''} = N! \prod_j \frac{g_j^{n_j''}}{n_j''!}$$

3. 体系的总微观状态数 Ω

体系的总微观状态数 Ω 应是所有可能的分布类型的微观状态数的总和

$$\begin{aligned} \Omega &= t_X + t_{e'} + t_{X''} + \cdots \\ &= N! \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} + N! \prod_j \frac{g_j^{n_j'}}{n_j'!} + N! \prod_j \frac{g_j^{n_j''}}{n_j''!} + \cdots \end{aligned}$$

$$= \sum_{(U,N)} t_X$$

$$= N! \sum_{(U,N)} \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n!} \tag{5-19}$$

前已讨论过，任一分布类型都要满足 U 和 N 恒定的限制条件，即

$$\sum_j n_j = N \qquad \sum_j n_j \varepsilon_j = U$$

因此，体系的总微观状态数 Ω 除了与粒子的微观性质(ε_j, g_j)有关外，还是体系的宏观条件 U,N,V 的函数

$$\Omega = \Omega(U,N,V) \tag{5-20}$$

体积 V 的影响表现为改变平动能。

5.3.1.3 Boltzmann 分布定律

对于一个状态参数 U、V、N 确定的近独立可别粒子体系来说，其总微观状态数 Ω 等于体系的各分布类型微观状态数之和，如式(5-19)所示。根据这一表达式要精确地求出体系的总微观状态数 Ω 是不可能的，也是不必要的。因为组成体系的粒子数 N 很大(例如 10^{23})，所以体系的分布类型很多，无法精确求出。另外，正如同在三个一维谐振子组成的体系所看到的，在 A、B、C 三种分布类型中，只有 C 分布类型所拥有的微观状态数为最多，出现的概率为最大。在大量的粒子组成的体系中，虽然分布类型很多，但其中只有一种分布类型出现的概率最大，它所拥有的微观状态数最多，为 t_m，此分布类型称为最可几分布(most probable distribution)。只有 t_m 对 Ω 才作有效的贡献，而其他分布类型的微观状态数很小，可忽略不计。以后的讨论可以证明，总微观状态数的对数与最可几分布微观状态数的对数几乎没有差别，即

$$\ln\Omega \approx \ln t_m = \ln\left[N! \prod_j \frac{g_j^{n_j^*}}{n_j^*!}\right] \tag{5-21}$$

因此，只要求出使微观状态数 t_X 为最大值时的那一套分布 $n_0^*, n_1^*, n_2^*, \cdots n_j^* \cdots$，即可求出 t_m。根据 Boltzmann 熵定理

$$S = k\ln\Omega = k\ln t_m \tag{5-22}$$

就可求出体系的热力学函数 S。最可几分布所拥有的微观状态数最多，出现的概率最大，它可以代表体系处于热力学平衡状态时的一切分布状态。最可几分布又称为 Boltzmann 分布，求最可几分布，是统计力学的核心问题。因此，需要数学上的 Lagrange 未定乘子法和 Stirling 公式。

1. Lagrange 未定乘子法

Lagrange 未定乘子法就是求多元函数具有极值条件的方法。设有一个含 n 个变数的多元函数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$，$x_1, x_2, \cdots, x_n$ 是独立变数，从数学上知道，函

数 f 的极值条件是 $\mathrm{d}f=0$,即

$$\mathrm{d}f=\frac{\partial f}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1+\frac{\partial f}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2+\cdots+\frac{\partial f}{\partial x_n}\mathrm{d}x_n=0 \tag{5-23}$$

由于 $x_1,x_2,\cdots,x_n$ 是独立变形,式中 $\mathrm{d}x_1,\mathrm{d}x_2,\cdots,\mathrm{d}x_n$ 是独立微变量,要使式(5-23)为零,只有 $\mathrm{d}x_1,\mathrm{d}x_2,\cdots,\mathrm{d}x_n$ 前的系数均为零。因此,式(5-23)可以给出一组 n 个方程式

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial x_1}&=f_1'(x_1,x_2,\cdots,x_n)=0\\ \frac{\partial f}{\partial x_2}&=f_2'(x_1,x_2,\cdots,x_n)=0\\ &\cdots\cdots\\ \frac{\partial f}{\partial x_n}&=f_n'(x_1,x_2,\cdots,x_n)=0\end{aligned}\right\} \tag{5-24}$$

从这 n 个方程式解出 n 个变量 $x_1,x_2,\cdots,x_n$ 的值,就是函数 f 取极值的条件。

如果函数 f 还有一个限制条件

$$g(x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n)=0$$

那么函数 f 的 n 个变量中,只有$(n-1)$个是独立的。此时,为了求出既满足函数 f 有极值,$\mathrm{d}f=0$,又满足限制条件 $g=0$ 的变数值 $x_1,x_2,\cdots,x_n$,可用下面的方法求得。

用一未定乘子 a 做一函数$(f+ag)$,此函数相应的微分变为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}(f+ag)&=\mathrm{d}f+a\mathrm{d}g\\ &=\frac{\partial f}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1+\frac{\partial f}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2+\cdots+\frac{\partial f}{\partial x_n}\mathrm{d}x_n\\ &\quad+a\frac{\partial g}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1+a\frac{\partial g}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2+\cdots+a\frac{\partial g}{\partial x_n}\mathrm{d}x_n\\ &=\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}+a\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)\mathrm{d}x_1+\left(\frac{\partial f}{\partial x_2}+a\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)\mathrm{d}x_2\\ &\quad+\cdots+\left(\frac{\partial f}{\partial x_n}+a\frac{\partial g}{\partial x_n}\right)\mathrm{d}x_n\end{aligned} \tag{5-25}$$

因为这一套变数 $x_1,x_2,\cdots,x_n$ 满足 $g=0$,所以有 $\mathrm{d}g=0$,$\mathrm{d}(f+ag)=\mathrm{d}f+a\mathrm{d}g=\mathrm{d}f$。因此,满足限制条件 $g=0$ 的一套变数 $x_1,x_2,\cdots,x_n$,只要进一步满足 $\mathrm{d}(f+ag)=0$,就会使函数 f 产生极值,满足 $\mathrm{d}f=0$。

在式(5-25)中,有$(n-1)$个微变量 $\mathrm{d}x$ 是独立的,就有$(n-1)$个 $\mathrm{d}x$ 前的系数为零。由于未定乘子 a 是待定的,我们可以选择 a 值,使那个不独立的 $\mathrm{d}x$ 前的系数也为零,这样式(5-25)中 $\mathrm{d}x_1,\mathrm{d}x_2,\cdots,\mathrm{d}x_n$ 前的系数均为零

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} + a\frac{\partial g}{\partial x_1} = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_2} + a\frac{\partial g}{\partial x_2} = 0$$

$$\cdots\cdots$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_n} + a\frac{\partial g}{\partial x_n} = 0$$

$$g(x_1, x_2, \cdots x_n) = 0$$

或用通式表示为

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + a\frac{\partial g}{\partial x_i} = 0 \qquad (i = 1,2,\cdots,n)$$

$$g(x_i) = 0$$

共有$(n+1)$个方程式,从中可解出$(n+1)$个变量 $x_1, x_2, \cdots, x_n, a$。这一套变量就是我们所要求的既满足限制条件 $g=0$,又使函数 f 具有极值的条件。这一方法就是 Lagrange 未定乘子法。简单地来说,求满足限制条件 $g=0$,又使函数具有极值 $\mathrm{d}f=0$ 的一套变数就是这$(n+1)$个方程的解。如果限制条件不是一个而是两个

$$g(x_i) = 0$$

$$h(x_i) = 0$$

那么满足这两个限制条件,同时又使函数 $f(x_i)$具有极值的条件应该是下列$(n+2)$个方程的解,即$(x_1, x_2, \cdots, x_n)$,α 和β。

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial f}{\partial x_i} + \alpha\frac{\partial g}{\partial x_i} + \beta\frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0 \\ &g(x_i) = 0 \\ &h(x_i) = 0 \quad (i = 1,2,\cdots n) \end{aligned}\right\} \tag{5-26}$$

式中 α 和β 是待定常数或称未定乘子。

2. Stirling 公式

Stirling 公式给出 $N!$ 数值的近似计算式。

当 $N>20$ 时

$$\ln N! \approx N\ln N - N + \frac{1}{2}\ln(2\pi N) = \ln\left[\sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{\mathrm{e}}\right)^N\right] \tag{5-27}$$

当 $N>100$ 时

$$\ln N! \approx N\ln N - N \tag{5-28}$$

下表列出一些 $\ln N!$ 和 $N\ln N-N$ 值：

N	$\ln N!$	$N\ln N-N$	误差
10^2	363.7	360.5	−0.8%
10^3	5 912.1	5 907.8	−0.07%
10^4	82 108.9	82 103.4	−0.007%
10^5	1 051 299	1 051 293	−0.000 6%

由表可知，随着 N 增加 1 个数量级，误差大约降低 10%。因此，对于一个热力学体系来说，其中所含的粒子数是巨大的，式(5－28)完全适用。

3．最可几分布

求近独立可别粒子体系在两个限制条件下

$$\sum_j n_j = N \qquad \sum_j n_j\varepsilon_j = U$$

使微观状态数 t_X 具有极值的一套分布数 $n_0^*, n_1^*, n_2^*, \cdots, n_j^*$。

首先应用 Lagrange 未定乘子法建立满足这两个限制条件和使 t_X 具有一极值的方程组。这两个限制条件可表示为

$$g = \sum_j n_j - N = 0$$

$$h = \sum_j n_j\varepsilon_j - U = 0$$

为了运算方便，令 $f=\ln t_X$，当 t_X 处于极值时，$\ln t_X$ 也一定处于极值，式(5－26)可表示为

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial \ln t_X}{\partial n_0} + \alpha\frac{\partial g}{\partial n_0} + \beta\frac{\partial h}{\partial n_0} &= 0\\
\frac{\partial \ln t_X}{\partial n_1} + \alpha\frac{\partial g}{\partial n_1} + \beta\frac{\partial h}{\partial n_1} &= 0\\
&\cdots\cdots\\
\frac{\partial \ln t_X}{\partial n_j} + \alpha\frac{\partial g}{\partial n_j} + \beta\frac{\partial h}{\partial n_j} &= 0
\end{aligned}\right\} \tag{5-29}$$

$$g = \sum n_j - N = (n_0 + n_1 + n_2 + \cdots + n_j) - N = 0 \tag{5-30}$$

$$h = \sum n_j\varepsilon_j - U = n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \cdots + n_j\varepsilon_j = 0 \tag{5-31}$$

将式(5－18)取对数并应用式(5－28)，得

$$\begin{aligned}
\ln t_X &= \ln N! + \sum_j \ln\frac{g_j^{n_j}}{n_j!}\\
&= N\ln N - N + \sum_j\left[n_j\ln g_j - n_j\ln n_j + n_j\right]
\end{aligned}$$

$$= N\ln N - N + (n_0\ln g_0 + n_1\ln g_1 + \cdots + n_j\ln g_j + \cdots)$$
$$- (n_0\ln n_0 + n_1\ln n_1 + \cdots + n_j\ln n_j + \cdots)$$
$$+ (n_0 + n_1 + \cdots + n_j + \cdots) \qquad (5-32)$$

将式(5-30)、(5-31)和(5-32)的偏微商代入式(5-29),得

$$-\ln\frac{n_0^*}{g_0} + \alpha + \beta\varepsilon_0 = 0$$

$$-\ln\frac{n_1^*}{g_1} + \alpha + \beta\varepsilon_1 = 0$$

$$\cdots\cdots$$

$$-\ln\frac{n_j^*}{g_j} + \alpha + \beta\varepsilon_j = 0$$

用通式表示

$$n_j^* = g_j e^{\alpha}\exp(\beta\varepsilon_j) \qquad (5-33)$$

式中 $j=0,1,2,\cdots$表示许可的能级。n_j^* 不仅使 $\ln t_X$ 具有极值,而且使 $\ln t_X$ 具有极大值,这可证明如下:

式(5-32)的偏微商为

$$\frac{\partial \ln t_X}{\partial n_j^*} = -\ln\frac{n_j^*}{g_j}$$

$$\frac{\partial^2 \ln t_X}{\partial n_j^{*2}} = -\frac{1}{n_j^*}$$

因为 $n_j^* > 0$,所以

$$\frac{\partial^2 \ln t_X}{\partial n_j^{*2}} < 0$$

因此,求出的 n_j^* 就是使 t_X 为极大值的最可几分布。n_j^* 表示在 $\varepsilon_0,\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_j$ 能级上的一套分布数 $n_0^*, n_1^*, n_2^*, \cdots, n_j^*$。式(5-33)就是近独立可别粒子体系的最可几分布的表达式,但尚需求出未定乘子 α 和 β 值。

求未定乘子 α

最可几分布 n_j^* 同时要满足限制条件式(5-30),将式(5-33)代入得

$$\sum_j g_j e^{\alpha}\exp(\beta\varepsilon_j) = N$$

α 与 j 是无关的,故有

$$e^{\alpha}\sum_j g_j\exp(\beta\varepsilon_j) = N$$

$$e^{\alpha} = \frac{N}{\sum_j g_j\exp(\beta\varepsilon_j)}$$

定义：$\sum_j g_j \exp(\beta\varepsilon_j) \equiv q$，$q$ 称为粒子的配分函数，则

$$e^{\alpha} = \frac{N}{q} \quad 或 \quad \alpha = \ln\frac{N}{q} \tag{5-34}$$

求未定乘子 β

从下一节可得到 $\beta = -\frac{1}{kT}$，k 是 Boltzmann 常量，T 为热力学温度，kT 是能量的量纲，因此 β 的量纲是能量的倒数。

将 α 和 β 值代入式(5 - 33)，就得到最可几分布表达式

$$n_j^* = \frac{N}{q} g_j \exp(-\varepsilon_j/kT) \tag{5-35}$$

式(5 - 35)称为 Bolzmann 分布定律或 Boltzmann 分布公式。可以看出，最可几分布与体系的宏观条件 U、V、N 有关(U、V、N 确定，T 也确定)，此外还与粒子的微观性质 ε_j、g_j 有关。

求出最可几分布后，最可几分布所对应的最大微观状态数 t_{m} 即可求出，用 $\ln t_{\mathrm{m}}$ 代替 $\ln\Omega$，根据式(5 - 22)就可求出体系的热力学函数熵。t_{m} 就是 Boltzmann 分布的热力学概率，当 N 足够大时，体系平衡时的最可几分布就能代表体系平衡时的一切分布。一个热力学体系处于平衡时，它是处于动态平衡的，各量子状态上的粒子还在不断交换，每交换一次，就改变一种微观运动状态。在动态平衡时，体系的微观运动状态是在不断变化的，尽管体系的微观运动状态瞬息万变，而体系却在最可几分布所拥有的微观状态中辗转经历，度过它的全部时间。因此，最可几分布实际上可以代表体系的全部分布，今后研究热力学体系平衡态的问题时，总是引用最可几分布的结果。为了书写方便，以后我们把 n_j^* 的上标“ * ”一概省略不写。

4. Boltzmann 分布公式的其他形式

在不同场合下，Boltzmann 分布公式可转化为各种不同的形式。例如，将式(5 - 35)写成

$$\frac{n_j}{N} = \frac{g_j}{q} \exp(-\varepsilon_j/kT) \tag{5-36}$$

这表示粒子在 ε_j 能级上出现的概率。

两个能级上的粒子数之比可表示为

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)} \tag{5-37}$$

在经典统计中常常不考虑简并度，式(5 - 37)变为

$$\frac{n_i}{n_j} = \exp[-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/kT] \tag{5-38}$$

若规定粒子的最低能级 $\varepsilon_0=0$，在 ε_0 能级上的粒子数为 n_0，则式(5-38)可表示为

$$n_i = n_0\exp(-\varepsilon_i/kT) = n_0\exp(-E_i/RT) \tag{5-39}$$

式(5-39)是物理化学中更经常见到的一种最可几分布表达式，式中 $E_i=N_A\varepsilon_i$。

5.3.1.4　最可几分布与平衡分布

平衡分布就是热力学体系达平衡后，组成体系的 N 个粒子在粒子许可能级上的分布数，几乎不随时间而变。上面已说过，最可几分布可以代替平衡分布。要论证这个问题，必须首先证明 $\ln t_m=\ln\Omega$；其次证明最可几分布的概率几乎等于平衡分布时的一切概率，即最可几分布的概率几乎等于1。

求证 $\ln t_m=\ln\Omega$

设有 N 个不同的球分配在两个不同的盒子A和B中，如图5-1所示，这相当于两个非简并的能级。在A盒中有 M 个球，在B盒中有 $(N-M)$ 个球，每个盒中的球数不限。M 的变数，可以是从0到 N 之间的任一数值。共有 $(N+1)$ 种分布类型，每种分布类型的微观状态数可表示为

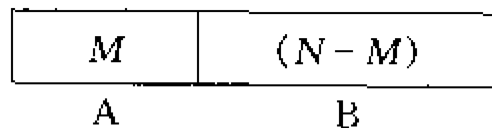


图5-1　N 个球在两个盒中的分布

$$t = \frac{N!}{M!(N-M)!} \tag{5-40}$$

这可理解为，若每个球占据一个不同的盒子，则 N 个球共有 $N!$ 个放法。但现在 M 个球放在同一个盒子中，$(N-M)$ 个球放在另一个盒子中，同一个盒子中的不同球的交换并不产生新的放法。因此应从 $N!$ 个放法中扣除 $M!$ 和 $(N-M)!$ 的放法。

总微观状态数 Ω（总方式数）可表示为

$$\Omega = \sum_{M=0}^{N} t = \sum_{M=0}^{N}\frac{N!}{M!(N-M)!} \tag{5-41}$$

用二项式求和定理可以求 Ω。二项式公式为

$$(x+y)^N = \sum_{M=0}^{N}\frac{N!}{M!(N-M)!}x^M y^{N-M} = \sum_{M=0}^{N} t x^M y^{N-M}$$

令 $x=y=1$，可得

$$2^N = \sum_{M=0}^{N}\frac{N!}{M!(N-M)!} = \sum_{M=0}^{N} t = \Omega \tag{5-42}$$

使二项式中系数最大，也就是使 t 具有极大值的最可几分布数 M 一定满足

$$\frac{\partial \ln t}{\partial M} = 0$$

将式(5-40)代入，得到最可几分布数 $M=\dfrac{N}{2}$，而最可几分布所拥有的微观状态数

t_m 为

$$t_m = \frac{N!}{\frac{N}{2}!\frac{N}{2}!} \tag{5-43}$$

式(5-42)中求和号是对$(N+1)$种分布类型求和,若其中的每一种分布类型均以最可几分布代替,则有下列关系

$$t_m \leqslant \Omega \leqslant (N+1)t_m$$

由于 N 是一很大的数,可近似地表示为

$$t_m \leqslant \Omega \leqslant Nt_m$$

$$\ln t_m \leqslant \ln\Omega \leqslant \ln N + \ln t_m \tag{5-44}$$

若以 $N=10^{24}$代入式(5-43),并应用 Stirling 公式(5-27),则可得

$$\ln t_m = \ln\frac{N!}{\frac{N}{2}!\frac{N}{2}!} = \ln\frac{\sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N}{\sqrt{\pi N}\left(\frac{N}{2e}\right)^{\frac{N}{2}}\sqrt{\pi N}\left(\frac{N}{2e}\right)^{\frac{N}{2}}}$$

$$= \ln\left[\sqrt{\frac{2}{\pi N}}\cdot 2^N\right]$$

$$= \ln\sqrt{\frac{2}{\pi N}} + N\ln 2 \tag{5-45}$$

将 $N=10^{24}$代入式(5-45),可得

$$\ln t_m = 0.69\times 10^{24}$$

而

$$\ln N = \ln 10^{24} = 55.2$$

由此可知,$\ln N \ll \ln t_m$。因此,式(5-44)可表示为

$$\ln t_m \leqslant \ln\Omega \leqslant \ln t_m$$

这就证明了对于统计力学所讨论的、由大量粒子组成的体系,确有如下关系

$$\ln t_m = \ln\Omega$$

下面再举一例说明之。假设有 N 个等同的红球,N 个等同的黑球,分别放在两个各有 N 个位置的盘子中。

$$\text{总的方式数 } \Omega = \frac{(2N)!}{N!N!} \tag{5-46}$$

设有一种分布类型:一个盘子中有 n 个红球,$(N-n)$个黑球;另一个盘子中有$(N-n)$个红球,n 个黑球。这一分布类型的微观状态数为

$$t = \left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right)^2$$

最可几分布数 n 一定满足

$$\left(\frac{\partial \ln t}{\partial n}\right) = 0$$

求得最可几分布 $n=\dfrac{N}{2}$，最可几分布的微观状态数为

$$t_{\mathrm{m}} = \left(\frac{N!}{\frac{N}{2}!\frac{N}{2}!}\right)^2 \tag{5-47}$$

将不同的 N 值代入式(5-46)和(5-47)，求得某些结果如表 5-2 所列。

表 5-2 Ω 与 t_{m} 的关系

$N=N_{红}=N_{黑}$	Ω	t_{m}	$\dfrac{\Omega}{t_{\mathrm{m}}}$	$\dfrac{\ln t_{\mathrm{m}}}{\ln\Omega}$
500	2.7×10^{299}	1.35×10^{298}	0.05	0.999
5 000	$1.6\times10^{8\,008}$	$2.5\times10^{8\,006}$	0.015	1.000
50 000	$1.6\times10^{80\,100}$	$0.81\times10^{30\,098}$	0.003	1.000
500 000	$5.6\times10^{301\,026}$	$1.4\times10^{801\,022}$	2.5×10^{-5}	1.000

由表 5-2 可知，随着 N 的增加，虽然 t_{m} 与 Ω 的差别愈来愈大，但其对数值愈趋近于一致。在统计力学中经常应用到的是 $\ln\Omega$，而不是 Ω，因此用 $\ln t_{\mathrm{m}}$ 代替 $\ln\Omega$，不会引起显著误差。

最可几分布的概率

在如图 5-1 所示的例子中，已得到最可几分布 $M=\dfrac{N}{2}$。从式(5-45)可得到最可几分布的微观状态数为

$$t_{\mathrm{m}} = t\left(\frac{N}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}\cdot 2^N$$

再利用(5-42)式就得到最可几分布的概率为

$$P\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{t\left(\frac{N}{2}\right)}{\Omega} = \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi N}}\cdot 2^N}{2^N} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

将 $N=10^{24}$ 代入得

$$P\left(\frac{N}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi\times10^{24}}} \approx 8\times10^{-18}$$

由此可知，在粒子数 $N=10^{24}$ 的体系中，即使是最可几分布，它出现的概率也是很小很小的。既然如此，又如何理解最可几分布可以代表体系平衡时的一切分布呢？设有某一种分布，它的分布数 M 与最可几分布 $\dfrac{N}{2}$ 有一微小的偏差 m。这

种分布类型为:

在 A 盒子中,分布数 $M=\frac{N}{2}+m$;

在 B 盒子中,分布数 $(N-M)=\frac{N}{2}-m$。

这一分布的概率为

$$P\left(\frac{N}{2}\pm m\right)=\frac{t\left(\frac{N}{2}\pm m\right)}{\Omega}=\frac{\dfrac{N!}{\left(\frac{N}{2}-m\right)!\left(\frac{N}{2}+m\right)!}}{2^N} \tag{5-48}$$

应用 Stirling 公式,可得

$$\ln N!=\ln\left[\sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N\right]=\ln[\sqrt{2\pi}N^{N+\frac{1}{2}}\cdot e^{-N}]$$

$$N!=\sqrt{2\pi}N^{N+\frac{1}{2}}\cdot e^{-N}$$

同理可得

$$\left(\frac{N}{2}-m\right)!=\sqrt{2\pi}\left(\frac{N}{2}-m\right)^{\left(\frac{N}{2}-m\right)+\frac{1}{2}}\cdot e^{-\left(\frac{N}{2}-m\right)}$$

$$\left(\frac{N}{2}+m\right)!=\sqrt{2\pi}\left(\frac{N}{2}+m\right)^{\left(\frac{N}{2}+m\right)+\frac{1}{2}}\cdot e^{-\left(\frac{N}{2}+m\right)}$$

将这些结果代入式(5-48),经代数运算后得到

$$P\left(\frac{N}{2}\pm m\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{N}{\left(\frac{N}{2}-m\right)\left(\frac{N}{2}+m\right)}}\times\frac{1}{\left(1-\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m}\left(1+\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m}} \tag{5-49}$$

由于 $m\ll\frac{N}{2}$,所以$\frac{N}{2}\pm m\approx\frac{N}{2}$。因此

$$\sqrt{\frac{N}{\left(\frac{N}{2}-m\right)\left(\frac{N}{2}+m\right)}}=\frac{2}{\sqrt{N}}$$

根据数学公式,在 $x\ll1$ 时,$\ln(1\pm x)=\pm x-\frac{x^2}{2}$,$(1\pm x)=e^{\left(\pm x-\frac{x^2}{2}\right)}$。令 $x=\frac{2m}{N}$,可得

$$\left(1+\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m}\left(1-\frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m}$$

$$= \exp\left[\frac{2m}{N} - \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{N}\right)^2\right]\left(\frac{N}{2} + m\right)\exp\left[-\frac{2m}{N} - \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{N}\right)^2\right]\left(\frac{N}{2} - m\right)$$

$$= \exp\left(\frac{2m}{N}\right)^2$$

将这些结果代入式(5－49)，得到

$$P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{2}{\sqrt{N}} e^{-\frac{2m^2}{N}} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{\frac{2m^2}{N}}$$

若选定 m 自 $-2\sqrt{N}$ 变至 $+2\sqrt{N}$，则在此 m 间隔范围内各个分布的总概率为

$$\sum_{m=-2\sqrt{N}}^{+2\sqrt{N}} P\left(\frac{N}{2} - m\right) = \int_{-2\sqrt{N}}^{2\sqrt{N}} \sqrt{\frac{2}{\pi N}}\ e^{-\frac{2m^2}{N}} dm \tag{5-50}$$

利用误差函数

$$\text{erf}x = \int_{-x}^{x} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2} dy$$

可解决式(5－50)的积分问题。令 $y - \sqrt{\frac{2}{N}}m$，则

$$dm = \sqrt{\frac{N}{2}} dy$$

当 $m_1 = -2\sqrt{N}$ 时，$y_1 = -2\sqrt{2}$；当 $m_2 = 2\sqrt{N}$ 时，$y_2 = 2\sqrt{2}$。代入式(5－50)，并查误差函数表得

$$\sum_{m=-2\sqrt{N}}^{+2\sqrt{N}} P\left(\frac{N}{2} - m\right) = \int_{-2\sqrt{2}}^{2\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2} dy = 0.999\ 93$$

这个结果表明，当粒子数 $N = 10^{24}$ 时，分布数在 $M = \frac{N}{2} - 2\sqrt{N} \sim \frac{N}{2} + 2\sqrt{N}$ 范围内，即在 $M = 5\times10^{23} - 2\times10^{12}$ 至 $M = 5\times10^{23} + 2\times10^{12}$ 的狭小区间内，各个分布所具有的概率已非常接近于体系全部分布所具有的概率(数值为 1)。由于 m 偏离最可几分布数 $\frac{N}{2}$ 是如此之小，以致在 $M = 5\times10^{23} - 2\times10^{12} = 4.999\ 999\ 999\ 98\times10^{23}$ 到 $M = 5\times10^{23} + 2\times10^{12} = 5.000\ 000\ 000\ 02\times10^{23}$ 范围内的分布与最可几分布 $M = \frac{N}{2} = 5\times10^{23}$ 在实质上并无区别。由此可见，当 N 足够大时，最可几分布实际上包括了在其附近的极微小偏离的情况，它足能代表体系平衡时的一切分布。因此，统计力学中研究体系的平衡态问题时，总是引用最可几分布的结果。

5.3.2　近独立非定域粒子体系

上面讨论的对近独立定域粒子体系进行处理的统计力学方法，称为 Boltzmann

统计,或称经典统计。近独立定域粒子体系也称为 Boltzmann 体系。Boltzmann 统计的特点是,不仅认为粒子间是独立无关的,而且认为粒子是可区别的,同时认为在粒子能级的任一量子状态上能容纳任意数量的粒子。但是从量子力学原理和实验事实的观察中知道,这一假设是不完全正确的。一切同种的微观粒子都是无法区别的,都是等同的。因此,近独立非定域粒子体系又称为近独立等同粒子体系。某些基本粒子,如电子、质子、中子和由奇数个基本粒子组成的原子和分子(例如 NO),它们必须遵守 Pauli 不相容原理(Pauli exclution principle),即每一个量子状态最多只能容纳一个粒子,这类粒子称为 Fermi 子(Fermi particle)。光子和由偶数个基本粒子组成的原子或分子(例如 O^{16} 和 O_2),不受 Pauli 原理的限制,即每一个量子状态所能容纳的粒子数没有限制,这类粒子称为 Bose 子(Bose particle)。一切微观粒子不是 Fermi 子,就是 Bose 子。由于非定域粒子具有移动能,因而非定域粒子的能级是高度简并的(绝对零度附近除外)。

由 Fermi 子组成的近独立非定域粒子体系称为 Fermi-Dirac 体系,遵守 Fermi-Dirac 统计。由 Bose 子组成的近独立非定域粒子体系称为 Bose-Einstein 体系,遵守 Bose-Einstein 统计。这两种统计应用的是量子力学规律,统称为量子统计。从下面的讨论可看到,在某些情况下,将近独立可别粒子体系的 Boltzmann 统计进行等同性修正后,就可适用于近独立非定域粒子体系,故后者在某些情况下又称为修正的 Boltzmann 体系。下面我们分别介绍这些体系的统计公式。

5.3.2.1　Bose-Einstein 体系

1. 体系某一能量分布类型的微观状态数

设有一状态参数为 U、V、N,由 Bose 子组成的体系。每个粒子所可能具有的能级为 $\varepsilon_0,\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_j,\cdots$,而各能级的简并度为 $g_0,g_1,g_2,\cdots,g_j,\cdots$ 体系的某一分布 X 的能级分布数为 $n_0,n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$。现在要求这种分布具有的微观状态数 $t_{B\cdot E}$。

首先求处于 ε_j 能级(简并度为 g_j)上的 n_j 个粒子所具有的微观状态数。

能级	简并度	粒子数	微观状态数
ε_0	g_0	n_0	$t_0=\dfrac{(n_0+g_0-1)!}{n_0!\ (g_0-1)!}$
ε_1	g_1	n_1	$t_1=\dfrac{(n_1+g_1-1)!}{n_1!\ (g_1-1)!}$
	……		
ε_j	g_j	n_j	$t_j=\dfrac{(n_j+g_j-1)!}{n_j!\ (g_j-1)!}$
	……		

由于 Bose 子是等同的,不存在不同能级上的粒子交换产生新的排列方式数问

题。Bose 子的特征是每一量子状态容纳的粒子数没有限制，而每一量子状态是可以区别的。这样，n_j 个粒子可以看成 n_j 个完全一样不可区分的球，而 g_j 个量子状态可以看成 g_j 个排成一列的有标志的格子。要求按 n_j 个球分配在 g_j 个不同的格子内，而每个格子放置的球数不限，可以想像用 (g_j-1) 片相同的格板，将 n_j 个球分隔成 g_j 个格子。若 n_j 个球可以区分，(g_j-1) 片格板可以区别，则排成一列的方式数为 $(n_j+g_j-1)!$。但由于 n_j 个球不可区分，故应从中扣除 n_j 个球交换产生的排列方式数 $n_j!$。(g_j-1) 片格板无需区别，故也应扣除 $(g_j-1)!$。因此，n_j 个相同的球放在 g_j 个可以区别的格子里的方式数为

$$t_j=\frac{(n_j+g_j-1)!}{n_j!(g_j-1)!}$$

这就是 n_j 个粒子在 ϵ_j 能级上的 g_j 个量子状态中的微观状态数。

n_0 个等同粒子在 ε_0 能级上的 g_0 个不同量子状态上的排列方式数为

$$t_0=\frac{(n_0+g_0-1)!}{n_0!(g_0-1)!}$$

n_1 个等同粒子在 ε_1 能级上的 g_1 个不同量子状态上的排列方式数为

$$t_1=\frac{(n_0+g_0-1)!}{n_0!(g_0-1)!}$$

……

n_j 个等同粒子在 ε_j 能级上的 g_j 个不同量子状态上的排列方式数为

$$t_j=\frac{(n_j+g_j-1)!}{n_j!(g_j-1)!}$$

对于分布类型 X，各能级上的分布数为 $n_0,n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$，其微观状态数 $t_{\mathrm{B\cdot E}}$ 为

$$\begin{aligned}t_{\mathrm{B\cdot E}}&=\frac{(n_0+g_0-1)!}{n_0!(g_0-1)!}\times\frac{(n_1+g_1-1)!}{n_1!(g_1-1)!}\times\cdots\times\frac{(n_j+g_j-1)!}{n_j!(g_j-1)!}\times\cdots\\&=\prod_j\frac{(n_j+g_j-1)!}{n_j!(g_j-1)!}\end{aligned}\tag{5-51}$$

由于 n_j 和 g_j 都是很大的数，可近似地认为

$$(n_j+g_j-1)=(n_j+g_j)$$
$$(g_j-1)=g_j$$

则式(5-51)可表示为

$$t_{\mathrm{B\cdot E}}=\prod_j\frac{(n_j+g_j)!}{n_j!g_j!}\tag{5-52}$$

应用 Stirling 公式得

$$\ln t_{\mathrm{B\cdot E}} = \sum_j \left[n_j \ln\left(1 + \frac{g_j}{n_j}\right) + g_j \ln\left(1 + \frac{n_j}{g_j}\right) \right] \tag{5-53}$$

2. 最可几分布

要求各种分布类型中概率最大的最可几分布,采用求 Boltzmann 分布的 Lagrange未定乘子法,引入待定乘子 α 和 β,做出函数($f+\alpha g+\beta h$),令 $f=\ln t_{\mathrm{B\cdot E}}$,在下列微分方程中求解 $n_0, n_1, n_2 \cdots n_j \cdots, \alpha$ 和 β。

$$\frac{\partial \ln t_{\mathrm{B\cdot E}}}{\partial n_j} + \alpha \frac{\partial g}{\partial n_j} + \beta \frac{\partial h}{\partial n_j} = 0 \qquad (j = 0,1,2,3,\cdots)$$

$$\left. \begin{aligned} g &= \sum_j n_j - N = 0 \\ h &= \sum_j n_j \varepsilon_j - U = 0 \end{aligned} \right\} \tag{5-54}$$

上式第一列的三个偏微商分别为

$$\left(\frac{\partial \ln t_{\mathrm{B\cdot E}}}{\partial n_j}\right)_{n_i \neq j} = \ln \frac{n_j + g_j}{n_j} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial n_j}\right)_{n_i \neq j} = 1 \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial n_j}\right)_{n_i \neq j} = \varepsilon_j$$

将它们代入式(5-54)的第一列方程,得

$$\ln\left(\frac{g_j}{n_j} + 1\right) + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0$$

$$\frac{g_j}{n_j} + 1 = \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j)$$

或

$$n_j = \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j) - 1} \tag{5-55}$$

式(5-55)就是 Bose-Einstein 体系的最可几分布表达式,又称 Bose-Einstein 分布。式中乘数 β 可以证明与 Boltzmann 统计是一样的,等于 $-\frac{1}{kT}$,而乘数 α 从下列附加条件中求出

$$\sum_j n_j = N = \sum_j \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j) - 1}$$

5.3.2.2 Fermi-Dirac 体系

1. 体系某一能量分布类型的微观状态数

体系由 N 个 Fermi 子组成,体系的 U、V、N 具有确定的数值。Fermi 子是等同的,每一个量子态上只能容纳一个粒子或没有粒子。由于是等同粒子,因此不存在粒子按能级排列的方式数问题。非定域粒子是高度简并的,可以认为量子状态数大于粒子数。每个能级的粒子在不同量子状态上就有可区别的排列方式。

假设有一分布类型为

粒子能级：$\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_j, \cdots$

能级上简并度：$g_0, g_1, g_2, \cdots, g_j, \cdots$

分布数：$n_0, n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots$

微观状态数：$t_0, t_1, t_2, \cdots, t_j, \cdots$

在 ε_0 能级上，从 g_0 个不同量子状态中，每次选取出 n_0 个为 n_0 个等同粒子占据的方式数为

$$t_0 = \frac{g_0!}{n_0!(g_0 - n_0)!}$$

在 ε_1 能级上，n_1 个等同粒子在 g_1 个不同量子状态上的排列方式数为

$$t_1 = \frac{g_1!}{n_1!(g_1 - n_1)!}$$

……

在 ε_j 能级上，n_j 个等同粒子在 g_j 个不同量子状态上的排列方式数为

$$t_j = \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!}$$

……

对这一分布类型，其微观状态数为

$$\begin{aligned} t_{\mathrm{F \cdot D}} &= \frac{g_0!}{n_0!(g_0 - n_0)!} \times \frac{g_1!}{n_1!(g_1 - n_1)!} \times \cdots \times \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} \times \cdots \\ &= \prod_j \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} \end{aligned} \tag{5-56}$$

2. 最可几分布

同样，用 Lagrange 未定乘子法，求使 $t_{\mathrm{F \cdot D}}$为极大值的分布数，即下列方程的解

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \ln t_{\mathrm{F \cdot D}}}{\partial n_0} + \alpha \frac{\partial g}{\partial n_0} + \beta \frac{\partial h}{\partial n_0} &= 0 \\ \frac{\partial \ln t_{\mathrm{F \cdot D}}}{\partial n_1} + \alpha \frac{\partial g}{\partial n_1} + \beta \frac{\partial h}{\partial n_1} &= 0 \\ &\cdots\cdots \\ \frac{\partial \ln t_{\mathrm{F \cdot D}}}{\partial n_j} + \alpha \frac{\partial g}{\partial n_j} + \beta \frac{\partial h}{\partial n_j} &= 0 \\ &\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{5-57}$$

$$g = \sum_j n_j - N = 0 \tag{5-58}$$

$$h = \sum_j n_j \epsilon_j - U = 0 \tag{5-59}$$

将式(5-56)取对数,并偏微分得

$$\ln t_{\mathrm{F\cdot D}} = \sum_j [g_j \ln g_j - g_j \ln(g_j - n_j) + n_j \ln(g_j - n_j) - n_j \ln n_j]$$

$$\left(\frac{\partial \ln t_{\mathrm{F\cdot D}}}{\partial n_j}\right)_{n_{i \neq j}} = \ln\left(\frac{g_j}{n_j} - 1\right) \tag{5-60}$$

将式(5-58)和(5-59)偏微分得

$$\frac{\partial g}{\partial n_j} = 1 \tag{5-61}$$

$$\frac{\partial h}{\partial n_j} = \epsilon_j \tag{5-62}$$

将式(5-60)~(5-62)代入式(5-57)得

$$\ln\left(\frac{g_j}{n_j} - 1\right) + \alpha + \beta\epsilon_j = 0$$

$$n_j = \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta\epsilon_j) + 1} \tag{5-63}$$

式(5-63)就是 Fermi-Dirac 体系的最可几分布,称为 Fermi-Dirac 分布。同样,可求得 $\beta = -\frac{1}{kT}$。

5.3.2.3 修正的 Boltzmann 体系

在许多情况下,将近独立可别粒子体系的 Boltzmann 统计作适当的修正,就可推广到近独立等同粒子体系。遵守 Boltzmann 统计的近独立等同粒子体系称为修正的 Boltzmann 体系。从下面的讨论可看出,修正的 Boltzmann 体系的分布公式仍然是 Boltzmann 分布公式。

我们已经得到近独立可别粒子体系的某一能量分布类型的微观状态数为

$$t_X = N! \sum_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

对于等同粒子体系由于粒子不可区别,不存在粒子排列在不同能级上产生不同微观状态的问题。可别粒子体系的 N 个可别粒子在不同能级上的排列方式数为 $N!$,对等同粒子体系来说,只有一种排列方式。因此应该在可别粒子体系的统计关系式中扣除 $N!$,除以 $N!$ 称为等同性修正。这样,近独立等同粒子体系某一分布类型的微观状态数 t_X 应为

$$t_X = \frac{N!\prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}}{N!} = \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \tag{5-64}$$

将式(5-64)取对数,并用 Stirling 公式得

$$\ln t_X = \sum_j (n_j \ln g_j - n_j \ln n_j + n_j)$$

$$\frac{\partial \ln t_X}{\partial n_j} = \ln \frac{g_j}{n_j} \tag{5-65}$$

同样,每一分布类型都要满足两个限制条件

$$g = \sum_j n_j - N = 0$$

$$h = \sum_j n_j \varepsilon_j - U = 0$$

$$\frac{\partial g}{\partial n_j} = 1 \tag{5-66}$$

$$\frac{\partial h}{\partial n_j} = \varepsilon_j \tag{5-67}$$

将式(5-65)~(5-67)代入式(5-54)得

$$\ln \frac{g_j}{n_j} + \alpha + \beta\varepsilon_j = 0$$

$$n_j = g_j e^{\alpha} e^{\beta\varepsilon_j} \tag{5-68}$$

类似与近独立可别粒子体系的方法,可得到 $\beta = -\frac{1}{kT}$,$e^{\alpha} = \frac{N}{q}$,则式(5-68)可表示为

$$n_j = \frac{N}{q} g_j \exp(-\varepsilon_j / kT) \tag{5-69}$$

式(5-69)就是修正的 Boltzmann 体系的最可几分布公式,其形式与近独立可别粒子体系的 Boltzmann 分布公式是相同的。这种处理方法又称为修正的 Boltzmann 统计。

式(5-64)中的等同性修正 $N!$,在数学上似乎难以理解,但在统计力学中,这种简化的处理是许可的。因为非定域粒子体系(例如气体),除了极低温度以外,气体分子能级的简并度很大,对各个能级上均有 $g_j \gg n_j$。在这种情况下,Bose 统计、Fermi 统计的结果都变为修正的 Boltzmann 统计的结果。

对 Bose 体系,式(5-51)可表示为

$$t_{B\cdot E} = \prod_j \frac{(g_j + n_j - 1)!}{(g_j - 1)!\, n_j!}$$

$$= \prod_j \frac{(g_j + n_j - 1)(g_j + n_j - 2)\cdots(g_j + 1)g_j(g_j - 1)(g_j - 2)\cdots 3 \cdot 2 \cdot 1}{(g_j - 1)(g_j - 2)\cdots 3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot n_j!}$$

$$= \prod_j \frac{(g_j + n - 1)(g_j + n_j - 2)\cdots(g_j + 1)g_j}{n_j!} \tag{5-70}$$

由于 $g_j \gg n_j$,而且 g_j 是一个很大的数,因此式(5－70)中的分子中的每一项均近似等于 g_j,一共有 n_j 项。式(5－70)可表示为

$$t_{\mathrm{B\cdot E}} = \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

这就得到修正的 Boltzmann 体系某一分布的微观状态数表达式(5－64)。

对 Fermi 体系,式(5－56)可表示为

$$t_{\mathrm{F\cdot D}} = \prod_j \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!}$$

$$= \prod_j \frac{g_j(g_j - 1)(g_j - 2)\cdots(g_j - n_j + 1)(g_j - n_j)(g_j - n_j - 1)\cdots 3 \cdot 2 \cdot 1}{n_j!(g_j - n_j)(g_j - n_j - 1)\cdots 3 \cdot 2 \cdot 1}$$

$$= \prod_j \frac{g_j(g_j - 1)(g_j - 2)\cdots(g_j - n_j + 1)}{n_j!} \tag{5-71}$$

在 $g_j \gg n_j$ 时,式(5－71)的分子中的每一项均可近似地当作 g_j,共有 n_j 项。式(5－71)可表示为

$$t_{\mathrm{F\cdot D}} = \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

这又得到修正的 Boltzmann 体系的结果。从以上的讨论可看出,对非定域粒子体系,只要满足 $g_j \gg n_j$ 的条件,Bose 统计、Fermi 统计和修正的 Boltzmann 统计得到相同的结果。对一般的气体,这个条件是能满足的。因此,在处理近独立非定域粒子体系时,将近独立定域粒子体系的结果进行等同性修正后,即可应用。这样做是许可的,引起的误差不会很大,下面将进一步讨论这个问题。

5.3.2.4 三种统计公式的比较

严格地来说,近独立等同粒子体系的分布不是 Bose-Einstein 分布,就是 Fermi-Dirac 分布。为了比较,将 Bose-Einstein 统计、Fermi-Dirac 统计和 Boltzmann 统计公式列在下面:

Bose-Einstein 统计: $$n_j = \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j) - 1}$$

Fermi-Dirac 统计: $$n_j = \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j) + 1}$$

Boltzmann 统计：　　$n_j = g_j \exp(\alpha + \beta\varepsilon_j) = \dfrac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j)}$

显然，这三种统计公式是不相同的。但当 $\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j)$ 的数值足够大时，即 $\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j) \gg 1$，就有

$$\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j) - 1 \approx \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j) + 1 \approx \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j)$$

此时，前两种量子统计都还原为 Boltzmann 统计了。实验事实表明，只要温度不太低或压力不太高时，等同粒子体系能够满足 $\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j) \gg 1$ 的条件。这样的体系可以用经典统计的理论加以描述。事实上，在物理化学中接触到的体系，在实验观测范围内，都满足这个条件。下面我们来略加分析。

因为 $\beta = -\dfrac{1}{kT}$，所以 $\exp(-\beta\varepsilon_j) = \exp(\varepsilon_j/kT)$，一般取基态能级 $\varepsilon_0 = 0$，其他能级均是正值，则 $\exp(\varepsilon_j/kT) > 1$，要满足 $\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j) = \exp(-\alpha)\exp(\varepsilon_j/kT) \gg 1$ 的条件，只要能满足 $e^{-\alpha} \gg 1$ 即可，或表示为 $e^{\alpha} \ll 1$。因为 $e^{\alpha} = \dfrac{N}{q}$，对理想气体来说，只要满足

$$e^{\alpha} = \frac{N}{q} = \frac{N}{\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot V} \ll 1 \tag{5-72}$$

就能应用 Boltzmann 统计。从式(5－72)可看出，近独立等同粒子体系能否应用 Boltzmann 统计，决定于体系的体积 V，粒子数 N，温度 T(或压力)和粒子的质量 m。只要体系的温度不是太低，密度不是太大，粒子的质量不是太小，则式(5－72)很容易被满足，应用 Boltzmann 统计不会引起太大的误差。但是也有若干种情况，Boltzmann 统计是不能应用的。例如，空腔辐射的频率分布问题(光子气体)遵守 Bose-Einstein 统计；金属和半导体中的电子分布遵守 Fermi-Dirac 统计；1K 附近低温 ^{4}He 的理论中要用 Bose-Einstin 统计，而 ^{3}He 的理论中则需要 Fermi-Dirac 统计等等。

5.4　近独立粒子体系的热力学性质

本节从 $S = k\ln\Omega = k\ln t_m$ 出发，推导出用表征分子微观性质的配分函数 q 来表示近独立粒子体系的热力学表达式。

5.4.1　求未定乘子 β

我们在推导 Boltzmann 公式时，已说明 $\beta = -\dfrac{1}{kT}$，现在予以证明。证明的方法

首先是从热力学第一、二定律得到恒定组成封闭体系只做体积功的可逆过程有

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} \tag{5-73}$$

可见 S 是 U 和 V 的函数，S 的全微分形式为

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV \tag{5-74}$$

比较式(5-73)和(5-74)得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \tag{5-75}$$

其次，我们将从统计力学推导出

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = -k\beta \tag{5-76}$$

比较式(5-75)和(5-76)得

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

从统计力学可推导出 $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = -k\beta$。对近独立等同粒子体系(修正的 Boltzmann 体系)有

$$\begin{aligned} S &= k\ln\Omega = k\ln t_{m} = k\ln\prod_{j}\frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \\ &= k\left[\sum_j n_j \ln g_j - \sum_j n_j \ln n_j + \sum_j n_j\right] \\ &= k\left[N - \sum_j n_j \ln\frac{n_j}{g_j}\right] \end{aligned}$$

将最可几分布 $\frac{n_j}{g_j} = \frac{N}{q}\exp(\beta\varepsilon_j)$ 代入得

$$\begin{aligned} S &= k\left\{N - \sum_j n_j \ln\left[\frac{N}{\alpha}\exp(\beta\varepsilon_j)\right]\right\} \\ &= k\left[N - \sum_j n_j \ln\frac{N}{q} - \sum_j n_j\beta\varepsilon_j\right] \\ &= k\left[N - N\ln\frac{N}{q} - \beta U\right] \\ &= kN - kN\ln N + kN\ln q - k\beta U \end{aligned} \tag{5-77}$$

将式(5-77)对 U 求偏微分，并注意到 U 和 q 都是 β 的函数，得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}=\frac{\partial}{\partial U}(kN\ln q-k\beta U)$$
$$=Nk\left(\frac{\partial \ln q}{\partial U}\right)_{V,N}-k\beta-kU\left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N} \tag{5-78}$$

而式中

$$Nk\left(\frac{\partial \ln q}{\partial U}\right)_{V,N}=Nk\left(\frac{\partial \ln q}{\partial q}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial q}{\partial U}\right)_{V,N}$$
$$=\frac{Nk}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial U}\right)_{V,N}$$
$$=\frac{Nk}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$
$$=\frac{Nk}{q}\left\{\frac{\partial\left[\sum_j g_j\exp(\beta\varepsilon_j)\right]}{\partial\beta}\right\}_{V,N}\left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$
$$=\frac{Nk}{q}\sum_j g_j\varepsilon_j\exp(\beta\varepsilon_j)\left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$
$$=k\sum_j\left[\frac{N}{q}g_j\varepsilon_j\exp(\beta\varepsilon_j)\right]\left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$
$$=k\sum_j(n_j\varepsilon_j)\left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$
$$=kU\left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N} \tag{5-79}$$

将式(5-79)代入(5-78)得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}=-k\beta \tag{5-80}$$

从统计力学我们求出未定乘子 β 的数值,它是体系温度 T 的量度,具有能量倒数的量纲。若体系的 U、V、N 不变,则 T 也不变,β 为常数。用同样方法可求出近独立可别粒子体系的 β 仍为 $\beta=-\dfrac{1}{kT}$。

5.4.2 粒子的配分函数 q

在推导 Boltzmann 分布定律中已引入配分函数(partion functon)的概念。一个粒子(分子或原子)的配分函数 q 的定义为

$$q\equiv\sum_j g_j\exp(-\varepsilon_j/kT)$$
$$=g_0\exp(-\varepsilon_0/kT)+g_1\exp(-\varepsilon_1/kT)+\cdots+g_j\exp(-\varepsilon_j/kT) \tag{5-81}$$

式中 $j=0,1,2,\cdots$,表示粒子的第几个能级;ε_j 是粒子的第 j 能级的能量;g_j 是 ε_j 能级上的简并度(量子状态数);$\exp(-\varepsilon_j/kT)$称为 Boltzmann 因子;求和号 $\sum$ 表示对所有的能级求和。同时要考虑能级上的量子状态数,所以 q 是一个粒子所有可能状态的 Boltzmann 因子之和,因此配分函数又称粒子的状态和。由于是近独立粒子体系,因而一个粒子分配分函数 q 与其余粒子的存在与否无关。

配分函数的定义也可表示为

$$q \equiv \sum_{量子态} \exp(-\varepsilon_j/kT) \tag{5-82}$$

式中 $\sum\limits_{量子态}$ 表示对所有可能的状态求和。定义式(5-81)和(5-82)是等同的。应强调指出,粒子的配分函数只在近独立粒子体系中才有意义。从配分函数的定义式可看出,分子的配分函数 q 是分子微观性质的反映,它与分子的能级 ε_j 和简并度 g_j 有关,此外还与宏观条件温度有关。粒子配分函数的物理意义还在于 Boltzmann 公式

$$n_j = \frac{N}{q} g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)$$

可表示为

$$\frac{n_j}{N} = \frac{g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)}{q} \tag{5-83}$$

式中右方分子是 q 中的一项,由此可知 q 中的任一项(j 项)与 q 之比,是粒子在 j 能级上的分布分数(即出现的概率)。

任意两能级上粒子数之比为

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)} \tag{5-84}$$

因此,q 中的任意两项之比是两能级上的粒子分布数(最可几分布)之比,这也正是 q 被称为配分函数一词的由来。在 Boltzmann 统计中,作为微观与宏观之间的桥梁的主要媒介是粒子的配分函数 q。

下面我们用粒子的配分函数 q 来表达体系的热力学性质。应该注意配分函数是没有量纲的。

5.4.3 近独立等同粒子体系的热力学函数统计表达式

根据 Boltzmann 熵定理和 Boltzmann 分布公式,用粒子的配分函数 q,可表示由 N 个(很大的数目)近独立等同粒子组成的体系(例如,理想气体)的热力学函数。应该强调指出,这里的近独立等同粒子体系是遵守经典统计的修正的 Boltzmann 体系,得到的热力学函数表达式不适用于只遵守量子统计的 Bose-Einstein 体系和 Fermi-Dirac 体系。

1. 熵 S

$$S = k\ln\Omega = k\ln t_m = k\ln\prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

应用式(5-77)得

$$S = k(N - N\ln N + N\ln q - \beta U)$$

将 $\beta = -\frac{1}{kT}$ 代入得

$$S = Nk + Nk\ln\frac{q}{N} + \frac{U}{T} = \frac{U}{T} + k\ln\frac{q^N}{N!} \tag{5-85}$$

$$TS = U + kT\ln\frac{q^N}{N!} \tag{5-86}$$

2. 亥氏自由能 A

将式(5-86)代入 $A \equiv U - TS$ 得

$$A = -kT\ln\frac{q^N}{N!} = -NkT - NkT\ln\frac{q}{N} \tag{5-87}$$

亥氏自由能 A 的统计力学表达式(5-87)比较简单,因而应用也比较广泛。例如,在推导理想气体和实际气体状态方程式时,都将从此式出发。

3. 吉氏自由能 G

$G \equiv A + pV$。对理想气体有 $pV = NkT$,因此对理想气体来说,其吉氏自由能表达式为

$$G = -NkT - NkT\ln\frac{q}{N} + NkT = -NkT\ln\frac{q}{N} \tag{5-88}$$

4. 熵的另一种表达式

封闭体系恒容过程的热力学基本关系式有

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}$$

将式(5-87)代入得

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial}{\partial T}\left(-NkT - NkT\ln\frac{q}{N}\right)_{V,N} \\ &= Nk + Nk\ln\frac{q}{N} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= k\ln\frac{q^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \end{aligned} \tag{5-89}$$

式(5-89)是封闭体系恒容过程的熵的统计表达式。类似可推导出封闭体系恒压过程的熵的统计表达式

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$$
$$= -\frac{\partial}{\partial T}\left[-NkT\ln\frac{q}{N}\right]_{p,N}$$
$$= Nk\ln\frac{q}{N} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{5-90}$$

5. 热力学能(内能)U

将式(5-87)和(5-89)代入 $U \equiv A + TS$ 得

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{5-91}$$

6. 焓 H

将式(5-88)和(5-90)代入 $H \equiv G + TS$ 得

$$H = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{5-92}$$

若将上列各表达式中的 N 以 Avogadro 常数 N_A 代替,则就得到近独立等同粒子体系的摩尔热力学函数的统计表达式。

上面以粒子的配分函数 q 表达近独立等同粒子体系的五个热力学函数 S、A、G、U、H。这些公式就是联系物质的微观结构性质与宏观热力学性质的基本关系式。知道了 q 的具体数值后,就可以求得这些热力学函数。由此出发,利用其他热力学关系式,又可求得任何需要的热力学函数,例如

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

分子化学势
$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} = -kT\ln\frac{q}{N} \tag{5-93}$$

摩尔化学势
$$\mu_m = -RT\ln\frac{q}{N_A} \tag{5-94}$$

比较式(5-94)和(5-88),可知纯物质的摩尔化学势等于摩尔吉氏自由能。

5.4.4 近独立可别粒子体系的热力学函数统计表达式

用与上节相同的方法,可得到用粒子的配分函数 q 表示的近独立可别粒子体系的所有热力学函数。

1. 熵 S

$$S = k\ln\Omega = k\ln t_m = k\ln\left[N!\prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}\right] = k\ln N! + k\ln\prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

式中右方第二项与等同粒子体系相同,可直接引用式(5-85),则得到

$$S = Nk\ln N - Nk + \left[k - Nk\ln N + Nk\ln q + \frac{U}{T}\right]$$

$$= Nk\ln q + \frac{U}{T} \tag{5-95}$$

$$TS = NkT\ln q + U \tag{5-96}$$

2. 亥氏自由能 A

$$A = U - TS = -NkT\ln q = -kT\ln q^N \tag{5-97}$$

S 和 A 的表达式与等同粒子体系比较,等同粒子体系是可别粒子体系修正 $\ln\frac{1}{N!}$的结果。例如,对式(5-95)修正 $\ln\frac{1}{N!}$,就得到等同粒子体系的式(5-85)。

3. 熵的另一种表达式

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\ln q + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{5-98}$$

4. 热力学能(内能)U

$$U = A + TS = NkT^2\left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} \tag{5-99}$$

5. 吉氏自由能 G

$$G = A + pV = A + V\left[-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}\right]$$

$$= -NkT\ln q + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{5-100}$$

6. 焓 H

$$H = G + TS = U + pV$$

$$= NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{5-101}$$

由此可知,可别粒子体系的 G 和 H 的表达式比较复杂,故不常用,而经常应用亥氏自由能 A 的表达式。

这样,我们就完成了用分子微观性质表示物质宏观性质的统计力学任务。下面我们讨论如何求一个分子的配分函数的问题,这是统计力学中的关键性问题。

5.5　近独立非定域分子配分函数

本节研究的对象是近独立非定域分子,包括单原子分子、双原子分子、多原子分子,其目的是求一个分子的配分函数。研究的方法是首先将分子的配分函数分解为彼此独立的各种运动形式的配分函数的乘积。然后分别求出各种运动形式的

配分函数,其关键步骤是解决配分函数定义式中的求和问题。关于近独立定域粒子的配分函数的求算,将在本章"晶体"一节中讨论。

5.5.1 分子配分函数的因子分解

如上所述(5.2),分子的运动形式可以看作由彼此独立的平动、转动、振动、电子运动和核自旋运动所组成。一个分子的总能量可看作各种运动形式的能量之和

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n \qquad (5-102)$$

分子能级上的简并度(量子状态数)也应该是各种运动形式能级上的简并度之乘积

$$g = g_t \cdot g_r \cdot g_v \cdot g_e \cdot g_n \qquad (5-103)$$

一个分子的配分函数,根据定义

$$q \equiv \sum_{\text{能级}} g\exp(-\varepsilon/kT)$$

$$= \sum_{\text{能级}} g_t \cdot g_r \cdot g_v \cdot g_e \cdot g_n \exp[-(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n)/kT] \qquad (5-104)$$

从数学上可证明,几个独立变数乘积的求和等于各自求和的乘积。因为各运动形式之间彼此独立无关,所以可各自求和。式(5-104)可写成

$$q = \sum_t g_t\exp(-\varepsilon_t/kT)\sum_r g_r\exp(-\varepsilon_r/kT)\sum_v g_v\exp(-\varepsilon_v/kT) \cdot$$

$$\sum_e g_e\exp(-\varepsilon_e/kT)\sum_n g_n\exp(-\varepsilon_n/kT)$$

$$= q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n \qquad (5-105)$$

这样,分子的配分函数可分解为相应的五个因子,依次称为分子的平动、转动、振动、电子和核自旋配分函数,它们的基本公式显然是

$$q_t = \sum_t g_t\exp(-\varepsilon_t/kT) \qquad (5-106)$$

$$q_r = \sum_r g_r\exp(-\varepsilon_r/kT) \qquad (5-107)$$

$$q_v = \sum_v g_v\exp(-\varepsilon_v/kT) \qquad (5-108)$$

$$q_e = \sum_e g_e\exp(-\varepsilon_e/kT) \qquad (5-109)$$

$$q_n = \sum_n g_n\exp(-\varepsilon_n/kT) \qquad (5-110)$$

由于平动是分子的外部运动,转动、振动、电子运动和核自旋运动是分子的内部运动,所以

$$q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n \equiv q_i \qquad (5-111)$$

q_i 称为内配分函数。式(5-105)可表示为

$$q = q_t \cdot q_i \qquad (5-112)$$

由于将分子的运动分解为彼此独立的各种运动形式,因而 Boltzmann 分布定律可以应用于粒子的每一个运动形式,而与其他运动形式无关。例如,具有某个平动能 ε_t^* 的粒子数(与其他运动形式的能量无关)为

$$n_t = \frac{N}{q_t} g_t^* \exp(-\varepsilon_t/kT) \tag{5-113}$$

具有某个转动能 ε_r 的粒子数为

$$n_r = \frac{N}{q_r} g_r \exp(-\varepsilon_r/kT) \tag{5-114}$$

我们近似地认为分子的各种运动形式彼此间是互相独立无关的,因此各种运动形式对体系的热力学函数均有独立的贡献。例如,平动对熵的贡献称为平动熵,相应地有转动熵、振动熵、电子熵和核自旋熵。近独立非定域粒子体系的熵为

$$\begin{aligned} S &= Nk + Nk\ln\frac{q}{N} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= Nk + Nk\ln\frac{q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n}{N} + NkT\left[\frac{\partial \ln(q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n)}{\partial T}\right]_{V,N} \\ &= \left[Nk + Nk\ln\frac{q_t}{N} + NkT\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}\right] + \left[Nk\ln q_r + NkT\frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T}\right] \\ &\quad + \left[Nk\ln q_v + NkT\frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T}\right] + \left[Nk\ln q_e + NkT\frac{\mathrm{d}\ln q_e}{\mathrm{d}T}\right] \\ &\quad + \left[Nk\ln q_n + NkT\frac{\mathrm{d}\ln q_n}{\mathrm{d}T}\right] \\ &= S_t + S_r + S_v + S_e + S_n \end{aligned} \tag{5-115}$$

体系的熵是各种运动形式熵的总和。应该注意,只有粒子的平动配分函数与体系的体积有关,所以用偏微熵;其次,由于非定域粒子的不可区分性,等同性修正项放在平动熵中,对分子的内部运动谈不上等同性修正的问题。同理,近独立非定域粒子体系的内能也是各种运动形式能量的总和

$$\begin{aligned} U &= NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} + NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T} + NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T} \\ &\quad + NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_e}{\mathrm{d}T} + NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_n}{\mathrm{d}T} \\ &= U_t + U_r + U_v + U_e + U_n \end{aligned} \tag{5-116}$$

$$\begin{aligned}
A &= -NkT - NkT\ln\frac{q}{N} \\
&= -NkT - NkT\ln\frac{q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n}{N} \\
&= \left(-NkT - NkT\ln\frac{q_t}{N}\right) + (-NkT\ln q_r) \\
&\quad + (-NkT\ln q_v) + (-NkT\ln q_e) + (-NkT\ln q_n) \\
&= A_t + A_r + A_v + A_e + A_n
\end{aligned} \tag{5-116a}$$

$$\begin{aligned}
G &= -NkT\ln\frac{q}{N} = \left(-NkT\ln\frac{q_t}{N}\right) + (-NkT\ln q_r) \\
&\quad + (-NkT\ln q_v) + (-NkT\ln q_e) + (-NkT\ln q_n) \\
&= G_t + G_r + G_v + G_e + G_n
\end{aligned} \tag{5-116b}$$

其他各热力学量也有类似情况。总之,知道了分子的配分函数后,就能计算出体系的各种热力学性质。内配分函数的各部分是由光谱数据和量子力学公式定出的,这就将光谱实验数据和热力学性质联系起来。

5.5.2 平动配分函数

5.5.2.1 平动配分函数的量子力学求算

一个质量为 m 的分子在边长为 a、b、c 的长方形容器中的平动运动,可看作是一个三维平动子的运动。根据平动配分函数 q_t 的定义

$$\begin{aligned}
q_t &= \sum_{\text{能级}} g_t\exp(-\varepsilon_t/kT) \\
&= \sum_{\text{状态}} \exp(-\varepsilon_t/kT)
\end{aligned} \tag{5-117}$$

三维平动子的能级公式为

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

式中 m 是分子的质量,某一组 n_x, n_y, n_z 的数值对应一个量子状态,上式的 ε_t 实为各量子状态的能值,或理解为在 ε_t 能级上 $g_t = 1$。式(5-117)中对所有状态求和是指对所有的 n_x, n_y, n_z 的数值求和。将 ε_t 值代入式(5-117)得

$$q_t = \sum_{n_x, n_y, n_z}\exp\left[-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)\right]$$

若令 $\lambda_x^2 = \dfrac{h^2}{8mkTa^2}, \lambda_y^2 = \dfrac{h^2}{8mkTb^2}, \lambda_z^2 = \dfrac{h^2}{8mkTc^2}$,则

$$
\begin{aligned}
q_t &= \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp[-(\lambda_x^2 n_x^2 + \lambda_y^2 n_y^2 + \lambda_z^2 n_z^2)] \\
&= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-\lambda_x^2 n_x^2) \cdot \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp(-\lambda_y^2 n_y^2) \cdot \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp(-\lambda_z^2 n_z^2) \\
&= q_x \cdot q_y \cdot q_z
\end{aligned} \tag{5-118}
$$

式中 q_x, q_y, q_z 分别为三个坐标轴方向上运动的一维平动子的配分函数。这里假设了三维平动子在 x, y, z 三个方向的运动是彼此独立无关的。

现在先求一维平动子配分函数 q_x

$$
q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-\lambda_x^2 n_x^2) \tag{5-119}
$$

在 5.2 中,曾估算过平动能级间隔的大小,有

$$
\lambda_x^2 = \frac{h^2}{8mkTa^2} = 10^{-19} \ll 1
$$

从数学上知道,当 $\lambda_x^2 \ll 1$ 时,式(5-119)中的求和号可用积分号代替,得

$$
q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-\lambda_x^2 n_x^2) = \int_0^{\infty} \exp(-\lambda_x^2 n_x^2) \mathrm{d}n_x
$$

应用定积分公式 $\int_0^{\infty} e^{-cx^2} \mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{c}}$,令 $c = \lambda_x^2, x = n_x^2$,则得

$$
q_x = \frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda_x} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\left(\frac{h^2}{8mkT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{a}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot a
$$

同理,可得

$$
q_y = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot b
$$

$$
q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c
$$

因此,平动配分函数 q_t 为

$$
q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a \cdot b \cdot c = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \tag{5-120}
$$

式中 V 是体积。以上是引用量子力学三维平动子的能级公式求出分子的平动配分函数。由于平动能级间隔很小,可看作连续能谱,因而也可用经典力学方法处理。

5.5.2.2 平动配分函数的经典求法

一个质量为 m 的分子在体积为 $a \times b \times c$ 的容器中的平动运动，可看作是一个三维平动子的运动，其微观运动状态可用一个六维的子相宇描述。平动配分函数的定义式仍为

$$q_t = \sum g_t \exp(-\varepsilon_t / kT) \tag{5-121}$$

由于粒子之间无相互作用，粒子的位能为零，只有动能。在经典力学中，动能 ε_t 可表示为

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{5-122}$$

在5.2中已交待过，在子相宇中，一个 h^3 的体积元代表一个微观运动状态(量子状态)。三维平动子的位置坐标和动量坐标在间隔

$$x \to x + \mathrm{d}x \qquad p_x \to p_x + \mathrm{d}p_x$$
$$y \to y + \mathrm{d}y \qquad p_y \to p_y + \mathrm{d}p_y$$
$$z \to z + \mathrm{d}z \qquad p_z \to p_z + \mathrm{d}p_z$$

范围内的微观状态数 g_t 应为

$$g_t = \frac{1}{h^3}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{5-123}$$

将式(5-122)和式(5-123)代入式(5-121)得

$$q_t = \sum \frac{1}{h^3}\exp[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT]\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{5-124}$$

求和号可用偏及整个子相宇的积分号代替，式(5-124)变为

$$\begin{aligned} q_t &= \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\iiint_0^a\int_0^b\int_0^c \exp[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT]\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \cdot \mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \\ &= \frac{1}{h^3}\int_0^a \mathrm{d}x\int_0^b \mathrm{d}y\int_0^c \mathrm{d}z\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-p_x^2/2mkT)\mathrm{d}p_x\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-p_y^2/2mkT)\mathrm{d}p_y \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-p_z^2/2mkT)\mathrm{d}p_z \\ &= \frac{a \cdot b \cdot c}{h^3}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-p_x^2/2mkT)\mathrm{d}p_x\right]^3 \end{aligned} \tag{5-125}$$

这里假定了三维平动子在 x、y、z 方向的动量相等。式中 $a \cdot b \cdot c = V$。令 $\lambda = \frac{1}{2mkT}$，则

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-p_x^2/2mkT)\mathrm{d}p_x = \int_{-\infty}^{0}\exp(-\lambda p_x^2)\mathrm{d}p_x + \int_0^{\infty}\exp(-\lambda p_x^2)\mathrm{d}p_x$$

$$= 2\int_0^{\infty}\exp(-\lambda p_x^2)\mathrm{d}p_x = 2\times\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}$$

代入式(5－125)得

$$q_t = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V$$

得到与式(5－120)完全相同的结果。

单原子分子、双原子分子和多原子分子的平动配分函数的表达式是相同的，均用式(5－120)计算，只是式中分子的质量不同而已。此外，从式(5－120)可看出，平动配分函数的大小与分子质量 m，体系的温度 T 和体积 V 有关。V 愈大，分子平动能级愈小。在总能量一定时，分子可能占据的能级愈多，分子可能达到的量子状态也就愈多。平动配分函数是分子所有可能的平动量子状态的 Boltzmann 因子之和。因此，体系的体积 V 愈大，分子的平动配分函数也愈大。

在求算分子的配分函数时，需要知道分子的能量。由于能量的绝对值不知道，因而能量零点的选择有任意性。使用不同的能量标度，计算得的配分函数不同，对有关热力学量的计算也产生影响。为了计算简便，我们规定分子基态能量为能量零点，即规定分子基态时的能量为零。在绝对零度时，分子当然处在基态，按此规定，分子在绝对零度时的能量为零。在计算平动配分函数时，同样规定分子在平动基态时的能量为零。实际上，我们曾按式(5－2)计算过，在平动基态时($n_x = n_y = n_z = 1$)，一个氮分子在 298.15K 时，在边长为 10cm 的容器中运动，其平动能$\varepsilon_t^{(1)} = 10^{-40}$J。这是一个很小的数值，在今后计算分子的基态能(零点能)时，常常忽略掉这个数值，即近似地将分子在基态时的平动能当作零看待。

5.5.2.3 平动热力学性质

我们现在来讨论分子的平动运动对 N 个近独立非定域分子组成的体系的热力学性质的贡献。

1. 体系的平动能

将式(5－120)取对数得

$$\ln q_t = \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2}\ln T + \ln V \tag{5-126}$$

将式(5－126)对 T 偏微分得

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2T} \tag{5-127}$$

代入式(5－116)得到体系的平动能为

$$U_t = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}NkT \tag{5-128}$$

2．体系的平动熵

将式(5 126)代人(5－115)，得到体系的平动熵为

$$\begin{aligned} S_t &= Nk + Nk\ln\frac{q_t}{N} + NkT\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= \frac{5}{2}Nk + Nk\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\cdot\frac{V}{N}\right] \\ &= \frac{5}{2}Nk + Nk\ln\left[\frac{(2\pi MkT)^{\frac{3}{2}}}{N_A^{\frac{3}{2}}h^3}\cdot\frac{kT}{P}\right] \end{aligned} \tag{5-129}$$

式中 M 是粒子的摩尔质量。体系的摩尔平动熵 $S_{t,m}$ 在 298.15K 和 1atm ($1.013\,25\times10^5 N\cdot m^{-2}$)下为

$$S^{\ominus}_{t,m} = [12.47\ln(M/g\cdot mol^{-1}) + 108.784] J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} \tag{5-130}$$

$$G_t = -NkT\ln\frac{q_t}{N} \tag{5-130a}$$

$$A_t = -NkT - NkT\ln\frac{q_t}{N} \tag{5-130b}$$

5.5.3 转动配分函数

对大多数分子来说，其转动能级间隔较小。因此描述转动运动的微观状态可以用经典力学，也可以用量子力学。在这里引用量子力学结果。

5.5.3.1 异核双原子分子和不对称线型多原子分子

一个异核双原子分子 A—B，A 原子的质量为 m_A，B 原子的质量为 m_B，核间距为 r。一个双原子分子绕质心的转动可视作一个刚性转子绕质心的转动，又可分解为三个彼此独立的围绕三个轴的转动，如图 5－2 所示。轴 1 通过两原子中心连线，轴 2 和轴 3 通过质心且与轴 1 互相垂直。在考虑分子转动时，将分子的振动和电子运动与它独立分开。由于分子中电子质量比核质量小很多，我们可以忽略电子的存在，而将分子视作由 A 原子和 B 原子两个质点所组成。因此，讨论分子绕轴 1 的转动是没有意义的，因为没有办法鉴别它是否在转动。我们只需考虑分子绕轴 2 和轴 3 的转动，即异核双原子分子的转动自由度是 2，而且认为绕轴 2 和轴 3 转动的转动惯量是相等的，即

$$I = I_2 = I_3 = \mu r^2 \tag{5-131}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

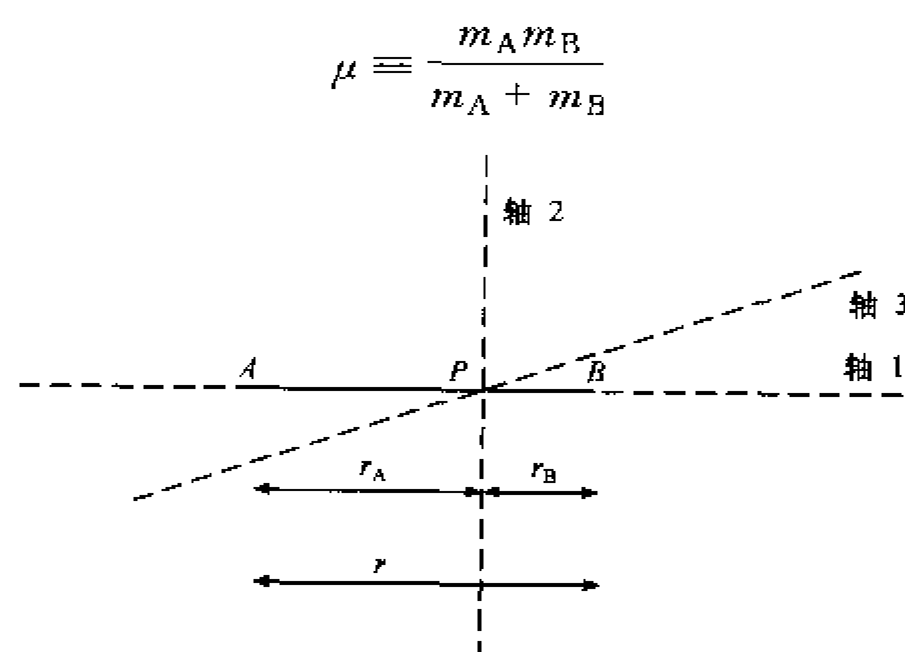


图 5-2 双原子分子的转动轴

同理，讨论单原子分子的转动也是没有意义的，转动对单原子气体的热力学性质没有贡献。不对称线型多原子分子 A—B—C 的转动与异核双原子分子相似，如图 5-3 所示。绕轴 1 的转动是没有意义的，绕轴 2 和轴 3 转动的转动惯量为

$$I = I_2 = I_3 = m_A r_A^2 + m_B r_B^2 + m_C r_C^2 \tag{5-132}$$

r_A、r_B、r_C 服从下列关系

$$m_A r_A + m_B r_B = m_C r_C \qquad r_A + r_C = r$$

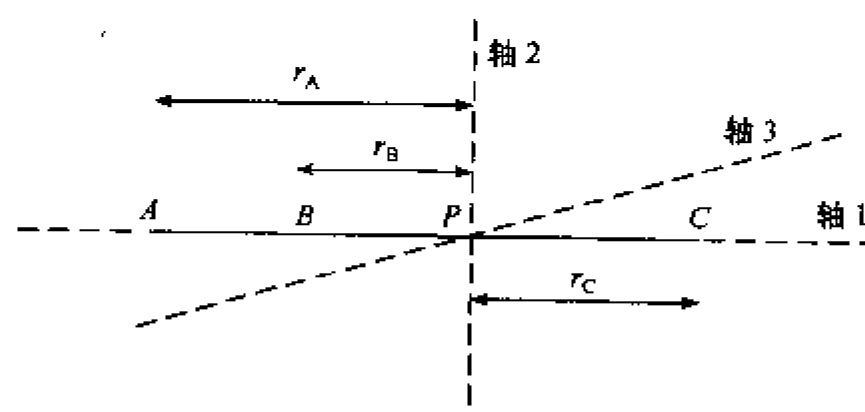


图 5-3 线型三原子分子的转动轴

现在我们具体地来求算异核双原子分子和不对称线型多原子分子的转动配分函数。分子的转动配分函数的定义为

$$q_r = \sum_{能级} g_r \exp(-\varepsilon_r / kT) \tag{5-133}$$

从量子力学可得到双原子分子和线型多原子分子的转动能为

$$\varepsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \tag{5-134}$$

$$g_r = 2J+1 \tag{5-135}$$

对异核双原子分子和不对称线型多原子分子,其转动量子数 J 可以是任意正整数,从零到无穷大,$J=0,1,2\cdots$。g_r 是每个转动能级上的简并度。

将式(5-134)和式(5-135)代入式(5-133)得

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp[-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT] \tag{5-136}$$

令 $\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}=\Theta_r$,$\Theta_r$ 具有温度量纲,称为转动特征温度(characteristic rotational temperature),则式(5-136)可表示为

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_r/T] \tag{5-137}$$

分子的转动特征温度可由分子的光谱数据求得。某些气体分子的 Θ_r 值列于表5-3中。

表 5-3　某些双原子分子的 Θ_r 值

分　子	Θ_r/K	分　子	Θ_r/K
H_2	85.4	HD	64.0
D_2	42.7	HF	30.3
N_2	2.86	HCl	15.2
Cl_2	0.346	HBr	12.1
Br_2	0.116	HI	9.0
I_2	0.054	CO	2.77
O_2	2.07	NO	2.42

由表5-3可知,除少数分子外,大多数分子的 Θ_r 值都很小。根据温度 T 和 Θ_r 值的相对大小,对式(5-137)中的求和号可分三种情况进行处理。

(1) $T\gg\Theta_r$ 时　在 $\Theta_r/T\ll 1$ 时,从数学上可知,式(5-137)中的求和号可用积分号代替

$$q_r = \int_0^{\infty}(2J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_r/T]\mathrm{d}J \tag{5-138}$$

令 $t=J(J+1)=J^2+J$,$\mathrm{d}t=(2J+1)\mathrm{d}J$,当 J 从0到∞时,t 也从0到∞,式(5-138)可表示为

$$q_r = \int_0^{\infty}\exp(-\Theta_r t/T)\mathrm{d}t$$

$$= \left(-\frac{T}{\Theta_r}\right)\int_0^{\infty}\exp(-\Theta_r t/T)\mathrm{d}(-\Theta_r t/T)$$

$$= \frac{T}{\Theta_r} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \tag{5-139}$$

严格地说,式(5-139)只在 $T \gg \Theta_r$ 时才适用,但一般在 $T \geqslant 5\Theta_r$ 时就能应用。在低温下,应用此式得不出正确的 Θ_r 值。

(2) **$T > \Theta_r$ 时** 通常用 Muholland 近似公式,即

$$\Theta_r = \frac{T}{\Theta_r}\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right) + \frac{1}{15}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \frac{4}{315}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3 + \cdots\right] \tag{5-140}$$

当 $T \gg \Theta_r$ 时,式(5-140)还原为式(5-139)。

(3) **$T < \Theta_r$ 时** 此时,式(5-137)的求和只能用直接加和求 q_r。但加和时,除了三、四项外,其余高次项均可忽略不计。例如,若 $T = \Theta_r$,则式(5-137)可表示为

$$\begin{aligned} q_r &= 1 + 3e^{-2} + 5e^{-6} + 7e^{-12} + \cdots \\ &= 1 + 0.405\,9 + 0.012\,4 + 0.000\,4 + \cdots \\ &= 1.418\,3 \end{aligned}$$

对大多数异核双原子分子和不对称线型多原子分子来说,在 $T \geqslant 100\mathrm{K}$ 时,用式(5-139)计算转动配分函数,不致引起太大的误差。

5.5.3.2 同核双原子分子和对称线型多原子分子

这类分子可表示为 A—A,A—B—A 或 A—B—B—A 等,它们的转动与原子的核磁矩相对取向有关。根据光谱实验的结果,这类分子的转动量子数 J 不能取任意值,只能或为偶数 0,2,4,6,…,或为奇数 1,3,5,…,不能两者兼有。因此,这类分子的转动配分函数应表示为

$$q_r' = \sum_{J=0,2,4\cdots}(2J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_r/T]$$

或

$$q_r'' = \sum_{J=1,3,5\cdots}(2J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_r/T]$$

在 $\Theta_r \ll T$ 的情况下,同时又有很多的转动状态对配分函数有贡献,我们可近似地认为

$$q_r' = q_r'' = \frac{1}{2}q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2} \tag{5-141}$$

式中 q_r 是异核双原子分子的转动配分函数,q_r' 和 q_r'' 是同核双原子分子的转动配分函数,两者相比,后者多了一个$\frac{1}{2}$。用经典力学可解释为,异核双原子分子在空间转动时,如果用球坐标描述,则需要 ϕ 从 0 到 2π,θ 从 0 到 π,才完成一次转动。

而同核双原子分子,由于原子的不可分辨性,ϕ 从 0 到 π,θ 从 0 到 π,就完成一次转动。因此如从相空间计算配分函数时,对 ϕ 角的积分上限为 π,结果比异核双原子分子小了一半。我们粗略地将分子在空间围绕对称轴转动 2π 复原的次数称为对称数 σ(symmetry number)。如果有几个对称轴,则取轴次最高的主轴为旋转轴。例如,同核双原子分子 O_2,H_2,…$\sigma=2$;异核双原子分子 HD,$O^{16}O^{18}$等,两核不同,$\sigma=1$。

从统计力学观点看,体系的热力学性质与体系可区别的微观状态数有关。转动对体系性质的贡献也是由于对体系微观状态数的贡献而引起的。对异核双原子分子 A—B 来说,取向 A—B 和 B—A 是可区分的;而对同核双原子分子 A—A 来说,取向 A—A 和 A—A 是不可区分的。类似地,不对称线型分子 A—A—B,取向 A—A—B 和取向 B—A—A 是可区分的;对称线型分子 A—B—A,取向 A—B—A 和取向 A—B—A 是等同不可区分的。因此,同核双原子分子和对称线型分子的可区别的微观状态数相当于原来的一半。配分函数是所有微观状态的 Boltzmann 因子之和,所以同核双原子分子(或对称线型分子)的配分函数是异核双原子分子(或不对称线型分子)的配分函数的一半。对于某些非线型多原子分子也有相似的情况。例如,对于 H—O—D(O 居中,H、D 在两侧),分子的所有各种取向都是可以区别的;但对于 H—O—H,只有 H—O—D 的各种取向的一半是可区别的。对 NH_3,只有 $\frac{1}{3}$ 原来不同的取向是可区别的。通常我们将由于同种分子的不可区分性,使得原来不同的取向变为不可区分的数目称为分子的对称数 σ。异核双原子分子和不对称线型分子的对称数 $\sigma=1$。同核双原子分子和对称线型分子的对称数 $\sigma=2$。对于非线型分子的对称数,需视分子结构而得出。从群论观点看,分子的对称数 σ 是分子所属子群的对称操作数。分子所属子群的对称操作数可查阅对称群的特征标表。

总之,对于双原子分子和线型多原子分子,不论分子对称与否,在 $T\gg\Theta_r$ 时,其转动配分函数均可用下式计算

$$q_r=\frac{T}{\sigma\Theta_r}=\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \tag{5-142}$$

由式(5-134)可知,在转动基态 $J=0$ 时,$\varepsilon_r=0$。在计算转动配分函数时,规定转动基态为能量零点。对由 N 个双原子分子或线型多原子分子组成的体系。在温度足够高可应用式(5-142)时,转动对体系能量和熵的贡献计算如下

$$\ln q_r=\ln\frac{T}{\sigma\Theta_r} \tag{5-143}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{T} \tag{5-144}$$

将式(5－144)代入式(5－116)得体系的转动能为

$$U_r = NkT^2 \frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T} = NkT \tag{5-145}$$

在绝对零度时,分子当然处在基态,其转动能 $U_{r,0}=0$。

将式(5－143)和(5－144)代入式(5－115)得体系的转动熵为

$$\begin{aligned} S_r &= Nk\ln q_r + NkT\frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T} \\ &= Nk\ln\frac{T}{\sigma\Theta_r} + Nk \\ &= Nk\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} + Nk \end{aligned} \tag{5-146}$$

$$A_r = -NkT\ln q_r = -NkT\ln\frac{T}{\sigma\Theta_r} \tag{5-146a}$$

$$G_r = -NkT\ln q_r = -NkT\ln\frac{T}{\sigma\Theta_r} \tag{5-146b}$$

在温度较低,不能应用式(5－142)时,体系能量和熵表达式中的 q_r 可用逐项加和或用式(5－140)计算。

5.5.3.3　非线型多原子分子

一个非线型多原子分子的转动与线型多原子分子的主要差别在于它有三个转动自由度,如图 5－4 所示。一个非线型多原子分子绕通过质心,且相互垂直的轴1、轴 2 和轴 3 转动的转动惯量分别为 I_A、I_B 和 I_C,或表示为三个转动特征温度 $\Theta_{r,A}$、$\Theta_{r,B}$和 $\Theta_{r,C}$,如下所示。

$$\Theta_{r,A} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_A k} \qquad \Theta_{r,B} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B k} \qquad \Theta_{r,C} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_C k}$$

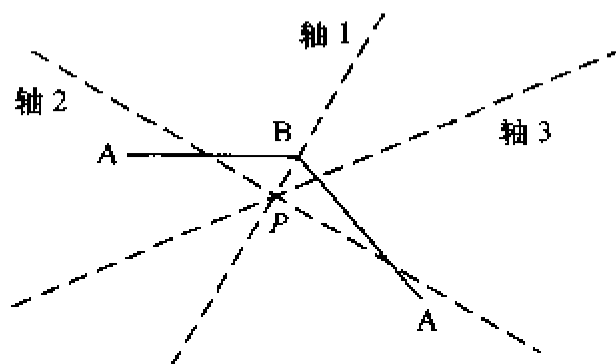


图 5－4　非线型三原子分子的转动轴

非线型分子的转动配分函数的计算公式为

$$q_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left[\frac{T^3}{\Theta_{r,A}\cdot\Theta_{r,B}\cdot\Theta_{r,C}}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{5-147}$$

$$\ln q_r = \frac{1}{2}\ln\frac{\pi T^3}{\Theta_{r,A}\cdot\Theta_{r,B}\cdot\Theta_{r,C}} - \ln\sigma \tag{5-148}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{2T} \tag{5-149}$$

计算非线型分子的配分函数时，同样规定转动基态为能量零点。将式(5-149)代入式(5-116)得，由 N 个非线型分子组成的体系的转动能为

$$U_r = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{2}NkT \tag{5-150}$$

将式(5-148)和(5-149)代入式(5-115)得体系的转动熵为

$$S_r = Nk\ln q_r + NkT\frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T}$$

$$= \frac{1}{2}Nk\ln\frac{\pi T^3}{\Theta_{r,A}\cdot\Theta_{r,B}\cdot\Theta_{r,C}} - Nk\ln\sigma + \frac{3}{2}Nk \tag{5-151}$$

应该指出，这里讨论的转动都是刚性分子围绕其质心的转动。对于不符合刚性条件的多原子分子，还可能有分子的一部分相对于另一部分的转动，这称为内旋转(internal rotation)。例如，甲基苯中的甲基可相对苯环转动。关于内旋转问题在这里不加以讨论。

5.5.4 振动配分函数

讨论一个近独立非定域分子的振动是指分子中两个原子之间的距离作周期性的变化。因此，对一个单原子分子，讨论它的振动是没有意义的。

5.5.4.1 双原子分子

双原子分子沿化学键方向的振动可视作一维谐振子的振动。一维谐振子的能级公式为

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \qquad v = 0,1,2,\cdots$$

式中 ν 是振动频率。一维谐振子能级是非简并的，$g_v = 1$。因此，一个双原子分子的振动配分函数为

$$
\begin{aligned}
q_{\rm v} &= \sum_{v} g_{\rm v}\exp(-\varepsilon_{\rm v}/kT) \\
&= \sum_{v=0}^{\infty}\exp\left[-\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu/kT\right] \\
&= \exp(-h\nu/2kT)\sum_{v=0}^{\infty}\exp(-vh\nu/kT) \\
&= \exp(-h\nu/2kT)[1+\exp(-h\nu/kT)+\exp(-2h\nu/kT)+\exp(-3h\nu/kT)+\cdots]
\end{aligned} \tag{5-152}
$$

我们已知振动能级间隔 $h\nu=10kT$，$\frac{h\nu}{kT}=10$，因此式(5－152)中的求和号不能用积分号代替。令 $x=\exp(-h\nu/kT)=e^{-10}\ll1$，则式(5－152)可写成

$$q_{\rm v}=\exp(-h\nu/2kT)(1+x+x^2+x^3+\cdots)$$

应用数学公式

$$1+x+x^2+x^3+\cdots=\frac{1}{1-x}\quad(x\ll1)$$

则

$$q_{\rm v}=\frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \tag{5-153}$$

在求算振动配分函数时，同样规定最低振动能级的能量作为能量的零点(规定最低振动能级的能量为零)，即 $v=0$ 时，

$$\varepsilon_{\rm v}^{(0)}=\frac{1}{2}h\nu=0 \tag{5-154}$$

$\varepsilon_{\rm v}^{(0)}$ 称为零点振动能。式(5－153)可表示为

$$q_{\rm v}=\frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \tag{5-155}$$

定义 $\Theta_{\rm v}=\frac{h\nu}{k}$，称为振动特征温度(characteristic vibrational temperature)，由分子的微观性质所决定。ν 是双原子分子的振动频率，往往给出振动波数 $\tilde{\nu}$。$\nu=c\tilde{\nu}$，c 是光速。

$$
\begin{aligned}
c &= 2.997\,92\times10^{10}{\rm cm\cdot s^{-1}} \\
\Theta_{\rm v} &= \frac{hc}{k}\tilde{\nu}=\frac{6.626\,2\times10^{-34}\times2.997\,92\times10^{10}}{1.380\,7\times10^{-23}}\cdot\tilde{\nu} \\
&= 1.438\,7\tilde{\nu}
\end{aligned}
$$

式(5－155)可写成

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}} \tag{5-156}$$

某些双原子分子的 $\tilde{\nu}$ 和 Θ_v 的数值列于表 5-4 中。

表 5-4 某些双原子分子的 $\tilde{\nu}$ 和 Θ_v 值

分 子	H_2	N_2	O_2	CO	NO	HCl	HBr	HI
$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	4 405	2 360	1 580	2 168	1 907	2 989	2 650	2 309
Θ_v/K	6 100	3 340	2 230	3 070	2 690	4 140	3 700	3 200

1. 体系的振动能

由 N 个双原子分子组成的体系的振动能,根据式(5-116)为

$$U_v = NkT^2 \frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T} \tag{5-157}$$

将式(5-156)取对数得

$$\ln q_v = -\ln[1 - \exp(-h\nu/kT)] \tag{5-158}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}(-e^{-\frac{h\nu}{kT}})\frac{\mathrm{d}\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{\mathrm{d}T} = \frac{h\nu}{kT^2} \cdot \frac{e^{\frac{-h\nu}{kT}}}{1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}}}$$

$$= \frac{h\nu}{kT^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{5-159}$$

将式(5-159)代入式(5-157)得

$$U_v = \frac{Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{Nk\Theta_v}{e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1} \tag{5-160}$$

若不规定振动基态为能量零点,振动配分函数用式(5-153)表示,则有

$$\ln q_v = -\frac{\Theta_v}{2T} - \ln(1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}) \tag{5-161}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T} = \frac{\Theta_v}{2T^2} + \frac{\frac{\Theta_v}{T^2}}{e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1} \tag{5-162}$$

将式(5-162)代入式(5-157)得

$$U_v = \frac{Nk\Theta_v}{2} + NkT \cdot \frac{\frac{\Theta_v}{T}}{e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1}$$

$$= \frac{Nh\nu}{2} + \frac{Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{5-163}$$

式中$\frac{Nh\nu}{2}=U_{\rm v}^{(0)}$是体系的零点振动能。比较式(5-159)和式(5-163)可看出,计算配分函数时选取的能量零点不同,体系的振动能的数值也不同。

2. 体系的振动熵

根据式(5-115),体系的振动熵为

$$S_{\rm v}=Nk\ln q_{\rm v}+NkT\frac{{\rm d}\ln q_{\rm v}}{{\rm d}T} \tag{5-164}$$

将式(5-158)和式(5-159)代入式(5-164)得

$$S_{\rm v}=\frac{\frac{Nh\nu}{T}}{{\rm e}^{\frac{h\nu}{kT}}-1}-Nk\ln(1-{\rm e}^{-\frac{h\nu}{kT}})$$

$$=Nk\frac{\frac{\Theta_{\rm v}}{T}}{{\rm e}^{\frac{\Theta_{\rm v}}{T}}-1}-Nk\ln(1-{\rm e}^{-\frac{\Theta_{\rm v}}{T}}) \tag{5-165}$$

若将式(5-161)和式(5-162)代入式(5-164),则得到与式(5-165)相同的结果。这说明能量零点的选择对体系的熵值没有影响。

5.5.4.2 多原子分子

多原子分子振动的简化处理是基于对分子振动光谱的分析。将多原子分子的振动看作在各振动自由度上作彼此独立的简正振动的线性组合。所谓简正振动(normal mode of vibration)就是在各振动自由度上,组成分子的原子以相同频率和相同周相(phase)在其平衡位置作振动。每一简正振动方式与其他振动方式无关,具有自己的振动频率。称为简正振动频率。每一简正振动方式都有自己的振动特征温度。例如,线型三原子分子 CO_2,共有 $3\times3=9$ 个运动自由度,其中平动自由度为 3,转动自由度为 2,还有 $9-5=4$ 个振动自由度,即有 4 个简正振动方式,如图 5-5 所示。由 CO_2 的红外光谱和 Raman 光谱给出:$\tilde{\nu}_1=1340{\rm cm}^{-1}$,$\tilde{\nu}_{2a}=\tilde{\nu}_{2b}=667{\rm cm}^{-1}$,$\tilde{\nu}_3=2349{\rm cm}^{-1}$。

对非线型分子 H_2O,有 $9-6=3$ 个振动自由度,就有 3 个简正振动方式,如图 5-6 所示。振动波数分别为 $\tilde{\nu}_1=3657{\rm cm}^{-1}$,$\tilde{\nu}_2=1595{\rm cm}^{-1}$,$\tilde{\nu}_3=3756{\rm cm}^{-1}$。从量子力学可求出,由 n 个原子组成的一个多原子分子的振动能是$(3n-5)$或$(3n-6)$个一维谐振子的能量之和,即

$$\epsilon_{\rm v}=\sum_i\left(v_i+\frac{1}{2}\right)k\nu_i \tag{5-166}$$

式中 v_i 是振动量子数,$v_i=0,1,2,3,\cdots$;ν_i 是第 i 个一维谐振子的振动频率。对线型多原子分子,$i=3n-5$;对非线型多原子分子 $i=3n-6$。

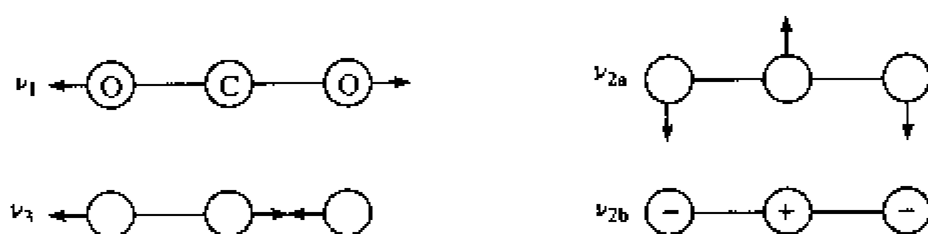


图 5 - 5　CO_2 的简正振动方式

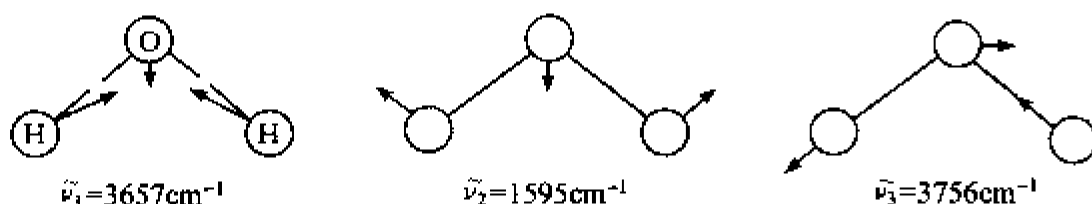


图 5 - 6　H_2O 的简正振动方式

$$\frac{1}{2}\sum_i h\nu_i = \varepsilon_v^{(0)} \tag{5-167}$$

$\varepsilon_v^{(0)}$ 是分子零点振动能。我们已知一个多原子分子的振动是$(3n-5)$或$(3n-6)$个简正振动方式的线性组合。因此每一个简正振动方式相当于一个一维谐振子的振动。ν_i 也就是第 i 个简正振动方式的简正振动频率，$\Theta_{v,i}=\frac{h\nu_i}{k}$是第 i 个简正振动方式的振动特征温度。多原子分于的振动配分函数应是$(3n-5)$或$(3n-6)$个一维谐振子配分函数的连乘积。

根据式(5 - 155)，一维谐振子的配分函数可表示为

$$q_{v,i}=\frac{1}{1-\exp(-h\nu_i/kT)}=\frac{1}{1-\exp(-\Theta_{v,i}/T)} \tag{5-168}$$

式(5 - 168)求出的 $q_{v,i}$是以振动基态为能量零点的，即规定 $\varepsilon_v^{(0)}=\frac{1}{2}\sum_i h\nu_i=0$。一个多原子分子的振动配分函数为

$$q_v=\prod_i \frac{1}{1-\exp(-h\nu_i/kT)}=\prod_i \frac{1}{1-\exp(-\Theta_{v,i}/T)} \tag{5-169}$$

若一维谐振子的配分函数用式(5 - 153)表示，即未规定振动基态为能量零点，则有

$$q_{v,i}=\frac{\exp(-h\nu_i/2kT)}{1-\exp(-h\nu_i/kT)}=\frac{\exp(-\Theta_{v,i}/2T)}{1-\exp(-\Theta_{v,i}/T)} \tag{5-170}$$

一个多原子分子的振动配分函数为

$$q_v=\prod_i \frac{\exp(-h\nu_i/2kT)}{1-\exp(-h\nu_i/kT)}=\prod_i \frac{\exp(-\Theta_{v,i}/2T)}{1-\exp(-\Theta_{v,i}/T)} \tag{5-171}$$

式(5－169)和(5－171)中，对线型多原子分子，$i=1,2,\cdots,(3n-5)$，对非线型多原子分子，$i=1,2,\cdots,(3n-6)$。通常为了计算简便，均采用式(5－169)计算多原子分子的振动配分函数。

振动对体系的能量和熵的贡献应为$(3n-5)$或$(3n-6)$项之和。将式(5－169)代入式(5－116)得到由 N 个多原子分子组成的体系的振动能为

$$U_v = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T} \qquad (5-172)$$

将式(5－169)取对数，并对 T 微商得

$$\ln q_v = -\sum_i \ln[1-\exp(-\Theta_{v,i}/T)] \qquad (5-173)$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T} = \sum_i \frac{\Theta_{v,i}/T^2}{\exp(\Theta_{v,i}/T)-1} \qquad (5-174)$$

将式(5－174)代入式(5－172)得

$$U_v = \sum_i \frac{Nk\Theta_{v,i}}{\exp(\Theta_{v,i}/T)-1} \qquad (5-175)$$

再次指出，用式(5－175)求得的体系振动能是以振动基态为能量零点的，即规定

$$U_v^{(0)} = \frac{N}{2}\sum_i h\nu_i = 0$$

将式(5－173)和式(5－174)代入式(5－115)得到体系的振动熵为

$$\begin{aligned} S_v &= Nk\ln q_v + NkT\frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T} \\ &= Nk\sum_i\left\{\frac{\Theta_{v,i}/T}{\exp(\Theta_{v,i}/T)-1} - \ln[1-\exp(-\Theta_{v,i}/T)]\right\} \end{aligned} \qquad (5-176)$$

一般来说，双原子分子的振动特征温度较高。在常温下，分子处于振动基态，振动对体系的热力学性质的贡献可忽略不计。但是，对多原子分子来说，某些 $\Theta_{v,i}$ 值较低，在常温下，分子能达到某些简正振动方式的激发态。因此，多原子分子的振动对体系的热力学性质的贡献就比较大。

5.5.5　电子配分函数

根据式(5－109)，一个分子的电子配分函数为

$$\begin{aligned} q_e &= \sum_i g_{e,i}\exp(-\varepsilon_{e,i}/kT) \\ &= g_{e,0}\exp(-\varepsilon_{e,0}/kT) + g_{e,1}\exp(-\varepsilon_{e,1}/kT) + g_{e,2}\exp(-\varepsilon_{e,2}/kT) + \cdots \\ &= \exp(-\varepsilon_{e,0}/kT)[g_{e,0} + g_{e,1}\exp(-\Delta\varepsilon_1/kT) + g_{e,2}\exp(-\Delta\varepsilon_2/kT) + \cdots] \end{aligned}$$

$$(5-177)$$

式中 $\Delta\varepsilon_1=\varepsilon_{e,1}-\varepsilon_{e,0}$,$\Delta\varepsilon_2=\varepsilon_{e,2}-\varepsilon_{e,0}$,…;$g_{e,0}$,$g_{e,1}$,$g_{e,2}$,…分别是各电子能级上的简并度。前已讨论过,电子的能级间距 $\Delta\varepsilon$ 较大,一般在 $100kT$。除少数例外,在进行化学反应的温度下,原子或分子中的电子处于基态式(5-177)变为

$$q_e = \exp(-\varepsilon_{e,0}/kT)g_{e,0} \tag{5-178}$$

在计算电子配分函数时,同样规定电子在基态时能量为零,即 $\varepsilon_{e,0}=0$,式(5-178)变为

$$q_e = g_{e,0} \tag{5-179}$$

这说明电子配分函数等于分子中电子在基态时的简并度。

对单原子分子,要确定 $g_{e,0}$的数值,就需要确定原子光谱项中能量最低的光谱支项$^{2S+1}L_J$,$g_{e,0}=2J+1$,J 是原子中所有价电子的总角量子数。例如,Na 原子

$$3S^1 \quad l=0 \quad L=0 \quad S=\frac{1}{2} \quad J=L+S=\frac{1}{2} \quad g_{e,0}=2\times\frac{1}{2}+1=2$$

对双原子分子,$g_{e,0}$的数值由分子光谱项中能量最低的光谱项的自旋多重度$(2S+1)$来确定

$$g_{e,0} = 2S+1$$

式中 S 是分子中电子的总自旋量子数。对于大多数双原子分子来说,没有未成对的电子,故 $S=0$,$2S+1=1$,电子基态是单态,$q_e=1$。对于有未成对电子的分子,例如 O_2,有两个未成对电子,$S=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$,$g_{e,0}=2S+1=3$。对 NO,有一个未成对电子,$S=\frac{1}{2}$,$g_{e,0}=2S+1=2$。NO 分子的另一特点是电子的第一激发能级较低,即使在较低温度下,NO 的电子也能处于第一激发态,而且 $g_{e,1}=2$。

对大多数多原子分子,都没有未成对的电子,故 $g_{e,0}=1$。

5.5.5.1 电子运动对体系内能的贡献

将式(5-179)代入式(5-116)得

$$U_e = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_e}{\mathrm{d}T} = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln g_{e,0}}{\mathrm{d}T} = 0 \tag{5-180}$$

$g_{e,0}$由分子的性质所决定,与温度无关。因此,电子运动对体系内能的贡献为零。但是应该注意,这是选择了电子基态为能量零点。若不规定电子基态的能量为零,则将式(5-178)代入式(5-116)得

$$U_e = N\varepsilon_{e,0} \tag{5-181}$$

但由于在通常情况下,在化学反应前后,分子中的电子仍处于基态,因此电子运动对体系内能变化值仍然没有影响(电子激发的情况除外)。

5.5.5.2 电子运动对体系熵的贡献

由式(5-115)可得

$$S_e = Nk\ln q_e + NkT\frac{d\ln q_e}{dT} \tag{5-182}$$

将式(5-178)或式(5-179)代入式(5-182)得

$$S_e = Nk\ln g_{e,0} \tag{5-183}$$

对于大多数分子来说，$g_{e,0}=1$，因此电子运动对体系熵的贡献为零。但也有少数分子是例外，例如，对NO分子来说，已知 $g_{e,0}=2$，$g_{e,1}=2$，电子第一激发态与基态能级的波数差为 121cm^{-1}，NO气体的电子摩尔内能和电子摩尔熵可分别求算如下

$$q_e = \exp(-\varepsilon_{e,0}/kT)[g_{e,0} + g_{e,1}\exp(-\Delta\varepsilon_1/kT)]$$

$$\frac{\Delta\varepsilon_1}{k} = \frac{hc\bar{\nu}}{k} = 174.3\text{K}$$

$$q_e = \exp(-\varepsilon_{e,0}/kT)[2 + 2\exp(-174.3\text{K}/T)]$$

$$\ln q_e = -\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT} + \ln 2 + \ln(1 + e^{-\frac{174.3\text{K}}{T}})$$

$$\frac{d\ln q_e}{dT} = \frac{\varepsilon_{e,0}}{kT^2} + \frac{174.3\text{K}/T}{e^{\frac{174.3\text{K}}{T}} + 1}$$

$$U_{e,m} = N_A kT^2\frac{d\ln q_e}{dT} = N_A\varepsilon_{e,0} + \frac{174.3\text{K}\cdot N_A k}{e^{\frac{174.3\cdot\text{K}}{T}} + 1}$$

$$S_{e,m} = N_A k\ln q_e + N_A kT\frac{d\ln q_e}{dT}$$

$$= N_A k\ln[2(1 + e^{-\frac{174.3\text{K}}{T}})] + \frac{174.3\text{K}\cdot N_A k}{T}\times\frac{1}{e^{\frac{174.3\text{K}}{T}} + 1}$$

5.5.6 核配分函数

根据式(5-110)，分子的核自旋配分函数为

$$q_n = \sum_i g_{n,i}\exp(-\varepsilon_{n,i}/kT)$$

$$= g_{n,0}\exp(-\varepsilon_{n,0}/kT) + g_{n,1}\exp(-\varepsilon_{n,1}/kT) + \cdots$$

$$= \exp(-\varepsilon_{n,0}/kT)[g_{n,0} + g_{n,1}\exp(-\Delta\varepsilon_{n,1}/kT) + \cdots] \tag{5-184}$$

核能级差 $\Delta\varepsilon_{n,1}$ 值都很大，因此在一般温度下核激发的机会极小，核自旋都处于基态，式(5-184)可表示为

$$q_{\mathrm{n}} = g_{\mathrm{n},0}\exp(-\varepsilon_{\mathrm{n},0}/kT) \tag{5-185}$$

同样规定,核基态为能量零点,即 $\varepsilon_{\mathrm{n},0}=0$,则式(5-185)可表示为

$$q_{\mathrm{n}} = g_{\mathrm{n},0} \tag{5-186}$$

从量子力学可得到,分子核基态的简并度为各原子核基态的简并度的乘积

$$g_{\mathrm{n},0} = \prod_{i}(2i+1) \tag{5-187}$$

式中 i 是原子核的核自旋量子数,$\prod$ 表示各原子的连乘积。

将式(5-185)代入式(5-116)得到核自旋对体系内能的贡献为

$$U_{\mathrm{n}} = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_{\mathrm{n}}}{\mathrm{d}T} = N\varepsilon_{\mathrm{n},0}$$

若规定核基态为能量零点,则将式(5-186)代入式(5-116)得

$$U_{\mathrm{n}} = 0$$

将式(5-185)或式(5-186)代入式(5-115)得到核自旋对体系熵的贡献为

$$S_{\mathrm{n}} = Nk\ln q_{\mathrm{n}} + NkT\frac{\mathrm{d}\ln q_{\mathrm{n}}}{\mathrm{d}T} = Nk\ln g_{\mathrm{n},0}$$

在物理化学所讨论的化学变化中,原子的核能态是维持不变的。因此,在化学反应中,$\Delta U_{\mathrm{n}}=0$,$\Delta S_{\mathrm{n}}=0$。在计算热力学量时,习惯上不考虑核自旋的贡献。在分子的全配分函数中也常常忽略掉核配分函数。

以上我们解决了如何从分子的结构数据求算分子的各种运动形式的配分函数问题。分析分子所具有的运动形式,就可以得到一个非定域分子的全配分函数。

5.5.7　分子的全配分函数

1. 单原子分子的全配分函数

一个单原子分子只有平动、电子运动和核自旋运动,而没有转动和振动。因此,单原子分子的全配分函数可表示为

$$\begin{aligned} q &= q_{\mathrm{t}}\cdot q_{\mathrm{e}}\cdot q_{\mathrm{n}} \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\cdot g_{\mathrm{e},0}\cdot g_{\mathrm{n},0} \end{aligned} \tag{5-188}$$

2. 双原子分子的全配分函数

$$\begin{aligned} q &= q_{\mathrm{t}}\cdot q_{\mathrm{r}}\cdot q_{\mathrm{v}}\cdot q_{\mathrm{e}}\cdot q_{\mathrm{n}} \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\cdot\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{kT}}}\cdot g_{\mathrm{e},0}\cdot g_{\mathrm{n},0} \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\frac{T}{\sigma\Theta_{\mathrm{r}}}\cdot\frac{1}{1-\exp(-\Theta_{\mathrm{v}}/T)}\cdot g_{\mathrm{e},0}\cdot g_{\mathrm{n},0} \end{aligned} \tag{5-189}$$

3. 线型多原子分子的全配分函数

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$

$$= \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \cdot \frac{T}{\sigma\Theta_r} \cdot \prod_{i=1}^{3n-5}[1 - \exp(-\Theta_{v,i}/T)]^{-1} \cdot g_{e,0} \cdot g_{n,0} \quad (5-190)$$

4. 非线型多原子分子的全配分函数

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$

$$= \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \cdot \frac{\sqrt{\pi}(8\pi^2 kT)^{\frac{3}{2}}(I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^2}$$

$$\cdot \prod_{i=1}^{3n-6}[1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_i/kT)]^{-1} \cdot g_{e,0} \cdot g_{n,0}$$

$$= \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \cdot \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma}\left[\frac{T^3}{\Theta_{r,A} \cdot \Theta_{r,B} \cdot \Theta_{r,C}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\cdot \prod_{i=1}^{3n-6}[1 - \exp(-\Theta_{v,i}/T)]^{-1} \cdot g_{e,0} \cdot g_{n,0} \quad (5-191)$$

求得分子的全配分函数后，代入相应的体系的热力学性质统计力学表达式，就实现了从分子结构数据计算近独立非定域粒子体系的宏观性质的统计力学目的。但应该指出两点：第一，式(5-188)～(5-191)配分函数表达式是以分子的基态作为能量零点的。第二，这些配分函数的表达式均是近似表达式，近似处在于：

(1) 将分子的运动分解为彼此独立、互不影响的各种运动形式。实际上，各种运动形式之间是彼此互相影响的。例如，分子的转动能与转动惯量 I 有关，而 I 又与核间距 r 有关，分子的振动又会引起核间距的改变。因此，振动会影响转动能级，振动基态时的转动能级与振动激发态时的转动能级是不相同的。对大多数分子来说，振动能级分开很远，占据振动激发态的分子数很少。因此，假定振动与转动彼此独立，引起的误差不会太大。此外，电子能级与振动、转动能级的关系更大。因为电子的激发会改变分子的振动频率、键长和转动惯量，所以每一个电子能态都有它的振动能组和转动能组。分子的完整配分函数应表述为

$$q = q_t \cdot q_n[g_{e,0}\exp(-\varepsilon_{e,0}/kT)q_{r,v}^0 + g_{e,1}\exp(-\varepsilon_{e,1}/kT)q_{r,v}^1 + \cdots] \quad (5-192)$$

式中 $q_{r,v}^0$是在分子的电子基态时，转动与振动结合的配分函数；$q_{r,v}^1$是在电子的第一激发态时，分子的转动与振动结合的配分函数；……。由于电子能级间隔很大，在实验室可达到的温度下，处于电子激发态的分子数极少，可忽略不计。这意味着式(5-192)中除第一项以外，其余各项都去掉也不会引起明显的误差。

(2) 近似地将双原子分子的振动看作一维谐振子的简谐振动，将多原子分子的振动看作彼此独立的一维谐振子的简谐振动的线性组合。实际上，不完全是简谐振动。

(3) 将分子的转动近似地当作一个刚性转子的转动。实际上,分子不是刚性的,核间距由于振动而不断变化着。

尽管有这些近似,但分子配分函数的表达式还是抓住了分子的主要特征,只要温度不是太高或太低,其误差不会很大。检验分子配分函数的表达式是否正确,最好的方法是将从分子配分函数求得的体系热力学量,与实验测得的量进行比较,看它们是否一致。这也是检验统计力学处理是否正确的方法之一,下面以理想气体为例来说明这个问题。

5.6 理想气体

理想气体是典型的近独立非定域粒子体系。从热力学角度来看,不管是单原子分子气体、双原子分子气体,还是多原子分子气体,只要压力趋于零,都可当作理想气体。我们在这一节中用统计力学方法推导出理想气体状态方程式,求出理想气体的摩尔热容和摩尔熵,并与实验值进行比较,以检验统计力学处理的正确性。

5.6.1 理想气体状态方程式

根据式(5-87),1mol 理想气体的亥氏自由能为

$$A = -N_A kT - N_A kT \ln \frac{q}{N_A} \tag{5-193}$$

根据热力学关系式,理想气体的压力为

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

将式(5-193)代入上式得

$$p = N_A kT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T \tag{5-194}$$

理想气体分子是近独立非定域粒子,分子的全配分函数中只有平动配分函数与体积有关。因此,式(5-194)可表示为

$$\begin{aligned} p &= N_A kT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V}\right)_T \\ &= N_A kT \left[\frac{\partial \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot V}{\partial V}\right]_T \\ &= \frac{N_A kT}{V} \end{aligned} \tag{5-195}$$

这就从统计力学推导出理想气体状态方程式。已知从实验得到的 1mol 理想气体

状态方程式为

$$p = \frac{RT}{V} \tag{5-196}$$

比较式(5-195)和(5-196),得到

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.3805 \times 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

这给出 Boltzmann 熵定理中 k 的物理意义,k 是一个气体分子的气体常数。

5.6.2 摩尔恒容热容

从实验得到单原子分子理想气体的 $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{3}{2}R$,双原子分子理想气体的 $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$。现在从统计力学求出这些实验结果。摩尔恒容热容应是分子的各种运动形式的贡献的总和

$$C_{V,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_t}{\partial T}\right)_V + \frac{\mathrm{d}U_r}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}U_v}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}U_e}{\mathrm{d}T} \tag{5-197}$$

式中没有考虑核运动的贡献,这是因为在通常温度范围内,核运动处于基态。此外,对大多数分子,电子运动也处于基态,也可忽略电子运动对气体热容的贡献。

5.6.2.1 单原子分子理想气体

在电子未被激发的温度下,单原子分子只有平动对热容有贡献

$$C_{V,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial U_t}{\partial T}\right)_V$$

将式(5-128)代入得

$$C_{V,\mathrm{m}} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3}{2}N_A kT\right)\right]_V = \frac{3}{2}N_A k = \frac{3}{2}R$$

得到与实验值完全一致的结果。

5.6.2.2 双原子分子理想气体

双原子分子在转动可激发,但振动和电子不激发的温度下,双原子分子理想气体的热容为

$$C_{V,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial U_t}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial U_r}{\partial T}$$

将式(5-128)和(5-145)代入得

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$$

双原子分子气体,除 NO(要考虑电子贡献)外,理论值与实验值十分接近。

5.6.2.3　线型多原子分子理想气体

在电子不激发的温度下,线型多原子分子有三个平动自由度,二个转动自由度,$(3n-5)$个振动自由度。分子运动形式对摩尔热容的贡献为

$$C_{V,\mathrm{m}}=\left(\frac{\partial U_{\mathrm{t}}}{\partial T}\right)_V+\frac{\mathrm{d}U_{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}U_{\mathrm{v}}}{\mathrm{d}T}\qquad(5-198)$$

将式(5-128)、(5-145)和(5-175)代入得

$$\begin{aligned}C_{V,\mathrm{m}}&=\frac{5R}{2}+R\sum_{i=1}^{3n-5}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[\frac{\Theta_{\mathrm{v},i}}{\exp(\Theta_{\mathrm{v},i}/T)-1}\right]\\&=\frac{5R}{2}+R\sum_{i=1}^{3n-5}\left\{\left(\frac{\Theta_{\mathrm{v},i}}{T}\right)^2\frac{\exp(\Theta_{\mathrm{v},i}/T)}{[\exp(\Theta_{\mathrm{v},i}/T)-1]^2}\right\}\end{aligned}\qquad(5-199)$$

对大多数多原子分子来说,在较低温度下也能占据振动激发态。因此,要考虑振动对热容的贡献。例如,CO_2 分子在 298.15K 时,振动特征温度 $\Theta_{\mathrm{v},i}$ 和$\dfrac{\Theta_{\mathrm{v},i}}{T}$值为

$\Theta_{\mathrm{v},i}$/K	1 390	3 360	954	954
$\dfrac{\Theta_{\mathrm{v},i}}{T}$	6.34	11.27	3.20	3.20

将上列数值代入式(5-199),得到 CO_2 分子在 298.15K 的 $C_{V,\mathrm{m}}=3.48R$,这与实验值完全一致。

5.6.2.4　非线型多原子分子理想气体

在电子不激发的温度下,非线型多原子分子有三个平动自由度,三个转动自由度和$(3n-6)$个振动自由度,对摩尔热容的贡献为

$$C_{V,\mathrm{m}}=\left(\frac{\partial U_{\mathrm{t}}}{\partial T}\right)_V+\frac{\mathrm{d}U_{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}U_{\mathrm{v}}}{\mathrm{d}T}\qquad(5-200)$$

将式(5-128),(5-150)和(5-175)代入式(5-200)得

$$C_{V,\mathrm{m}}=3R+R\sum_{i=1}^{3n-6}\left\{\left(\frac{\Theta_{\mathrm{v},i}}{T}\right)^2\frac{\exp(\Theta_{\mathrm{v},i}/T)}{[\exp(\Theta_{\mathrm{v},i}/T)-1]^2}\right\}\qquad(5-201)$$

理论值与实验值基本一致。

5.6.3　标准摩尔熵

在热力学中,从热容、蒸发热、熔化热及其他相变热的实验数据,借助于热力学第三定律可求出理想气体在 298.15K 和 10^5Pa 下的标准摩尔熵。因是从量热实

验数据得出的，故称为量热熵 $S^{\ominus}_{m,cal}$(calorimetric entropy)。从分子结构数据，用统计力学方法计算出的熵称为统计熵 $S^{\ominus}_{m,stat}$(statistical entropy)。某些理想气体在 298.15K 和 10^5Pa 下的标准摩尔熵列于表 5－5 中。从表中的数值可看出，量热熵和统计熵在数值上能较好地符合，这就说明了统计力学理论处理的正确性。

表 5－5　某些气体在 298.15K 时的标准摩尔熵

气体	$S^{\ominus}_{m,cal}$/J·K^{-1}·mol^{-1}	$S^{\ominus}_{m,stat}$/J·K^{-1}·mol^{-1}	气体	$S^{\ominus}_{m,cal}$/J·K^{-1}·mol^{-1}	$S^{\ominus}_{m,stat}$/J·K^{-1}·mol^{-1}
Ne	146.23	146.5	CO_2	213.68	213.8
N_2	191.59	192.0	SO_2	247.99	247.9
O_2	205.14	205.4	NH_3	192.09	192.2
HCl	186.77	186.2	CH_3Cl	234.22	234.1
HBr	198.66	199.2	C_2H_4	219.53	219.6
HI	206.69	207.1	C_6H_6	269.28	269.7
Cl_2	223.05	223.1			

统计力学求算体系熵的方法前面已讨论过，现在归纳如下。

5.6.3.1　单原子分子理想气体

单原子分子没有转动和振动，只有平动和电子运动。若不考虑核运动对体系热力学性质的贡献，则理想气体在 298.15K 和 $p^{\ominus}$ 下的标准摩尔统计熵为

$$S^{\ominus}_{m} = S^{\ominus}_{t,m} + S^{\ominus}_{e,m} \qquad (5-202)$$

将式(5－130)和(5－183)代入(5－202)得

$$S^{\ominus}_{m} = \left\{\frac{5}{2}R + R\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{V}{N}\right] + R\ln g_{e,0}\right\}(\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}) \qquad (5-203)$$

5.6.3.2　双原子分子理想气体

考虑到分子的平动、转动、振动和电子运动对体系熵的贡献，可得到双原子分子理想气体在 298.15K 和 $p^{\ominus}$ 下的标准摩尔统计熵为

$$S^{\ominus}_{m} = S^{\ominus}_{t,m} + S^{\ominus}_{r,m} + S^{\ominus}_{v,m} + S^{\ominus}_{e,m} \qquad (5-204)$$

将式(5－130)、式(5－146)、式(5－165)和式(5－183)代入式(5－204)得

$$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}=\left\{\frac{5}{2}R+R\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{N}\right]+R+R\ln\frac{T}{\sigma\Theta_{\mathrm{r}}}+R\frac{\Theta_{\mathrm{v}}/T}{\exp(\Theta_{\mathrm{v}}/T)-1}-R\ln[1-\exp(-\Theta_{\mathrm{v}}/T)]+R\ln g_{\mathrm{e},0}\right\}(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})\tag{5-205}$$

5.6.3.3 线型多原子分子理想气体

线型多原子分子理想气体在 298.15K 和 $p^{\ominus}$ 下的标准摩尔统计熵为

$$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}=S_{\mathrm{t,m}}^{\ominus}+S_{\mathrm{r,m}}^{\ominus}+S_{\mathrm{v,m}}^{\ominus}+S_{\mathrm{e,m}}^{\ominus}\tag{5-206}$$

将式(5-130)、式(5-146)、式(5-176)和式(5-183)代入式(5-206)得

$$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}=\left\{\frac{5}{2}R+R\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{N}\right]+R+R\ln\frac{T}{\sigma\Theta_{r}}+R\sum_{i=1}^{3n-5}\frac{\Theta_{\mathrm{v},i}/T^2}{\exp(\Theta_{\mathrm{v},i}/T)-1}-R\sum_{i=1}^{3n-5}\ln[1-\exp(-\Theta_{\mathrm{v},i}/T)]+R\ln g_{\mathrm{e},0}\right\}(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})\tag{5-207}$$

5.6.3.4 非线型多原子分子理想气体

非线型多原子分子理想气体在 298.15K 和 $p^{\ominus}$ 下的标准摩尔统计熵为

$$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}=S_{\mathrm{t,m}}^{\ominus}+S_{\mathrm{r,m}}^{\ominus}+S_{\mathrm{v,m}}^{\ominus}+S_{\mathrm{e,m}}^{\ominus}\tag{5-208}$$

将式(5-130)、式(5-151)、式(5-176)和式(5-183)代入式(5-208)得

$$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}=\left\{\frac{5}{2}R+R\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{N}\right]+\frac{3}{2}R+\frac{1}{2}R\ln\frac{\pi T^3}{\Theta_{\mathrm{rA}}\Theta_{\mathrm{rB}}\Theta_{\mathrm{rC}}}-R\ln\sigma+R\sum_{i=1}^{3n-6}\frac{\Theta_{\mathrm{v}i}/T^2}{\exp(\Theta_{\mathrm{v}i}/T)-1}-R\sum_{i=1}^{3n-6}\ln[1-\exp(-\Theta_{\mathrm{v}i}/T)]+R\ln g_{\mathrm{e},0}\right\}(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})\tag{5-209}$$

5.7 正则系综

本节讨论的对象是由大量相互作用的粒子所组成的恒温恒容封闭体系。其目的是从分子的性质和分子间的相互作用力，用正则系综的方法求出体系的宏观热力学性质。

5.7.1 系综

上面推导近独立粒子体系的热力学性质的统计力学表达式时，应用的是Boltzmann统计方法，其局限性在于：

(1) Boltzmann统计只适用于近独立粒子体系。这个限制的来由是因为在所用的方法中，体系的能量表示为各粒子能量的加和，即

$$U = n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \cdots = \sum_j n_j\varepsilon_j$$

对于粒子间的相互作用力大到不能忽略的程度的体系，此关系式就不能成立。因此，Boltzmann统计不适用于相依粒子体系。

(2) Boltzmann统计只适用于孤立体系。这是因为在推导Boltzmann分布时，应用了等概率定理，而等概率定理只适用于孤立体系。

因此，严格地说，Boltzmann统计只适用于理想气体和理想晶体。我们实际遇到的体系是实际气体、液体、固体等。其粒子间的相互作用力很大，不能将它们近似地视作近独立粒子，体系的总能量也不再是每个粒子能量的总和。一个分子的能量与其他分子的行为有关，而且分子间的相互作用能大到可以与分子的动能相较量。因此，在这种情况下，忽略其他分子的行为而研究单个分子的行为，已是不可能的了，只有研究整个体系的行为才是可行的。此外，一切实际体系无论如何都不是完全孤立的，总是与环境发生作用的。为了克服Boltzmann统计的局限性，使统计力学能处理相依粒子体系，Gibbs在1901年建立了系综统计力学。在Boltzmann统计中，统计单位是单个粒子，而在系综方法中，统计单位是整个体系。

何谓系综？系综是大量彼此独立的拷贝体系(replica system)的集合。拷贝体系的宏观性质与所研究体系的热力学性质完全相同。每一拷贝体系代表所研究体系的某一可能的微观运动状态。因此，系综是热力学体系所有可能的微观运动状态总和的形象化的模型。系综是一个客观上不存在的抽象概念，它是统计理论的一种表现形式。组成系综的拷贝体系的宏观状态是完全相同的，但其微观状态却彼此不同。因此，拷贝体系之间是可以区别的。拷贝体系之间可看作是彼此独立的，系综的能量是各拷贝体系的能量之和。但拷贝体系之间允许有能量交换和物质交换。每一个拷贝体系内包含什么内容没有限制，可以是多相的，可以含有相互作用的粒子。在系综中；拷贝体系的数目是任意大的。因此，不论我们将系综分成几个小部分，对每一小部分均可以用Stirling公式，而不会引起明显误差。系综可以视作一个孤立体系，因此可以应用等概率定理和Boltzmann熵定理。

系综统计力学方法的基本点在于，热力学体系的宏观可测物理量都是在测量时间内的统计平均值。由于体系的微观状态瞬变万千，即使测量时间非常短，体系的所有微观运动状态也都有可能出现，也就是在时间的进程中体系会以一定的概

率出现在它的各个微观状态上。这样,体系的宏观热力学性质就是对体系的一切可能的微观运动状态求平均,而系综就是体系的一切可能微观运动状态总和的化身。因此,热力学体系的宏观性质就变成系综的平均值。体系的熵为$\langle S \rangle$,系综的熵为S_{ens},$\mathcal{N}$为构成系综的拷贝体系的数目,它们之间的关系为

$$\langle S \rangle = \frac{S_{ens}}{\mathcal{N}} \tag{5-210}$$

因此,只要能求出系综的热力学函数,取其平均值,就是体系的热力学函数。当然,这里讨论的体系仍然是指热力学平衡体系。

根据所研究体系的性质不同,系综又可分为:

(1) 微正则系综(micro-canonical ensemble)　由U、V、N恒定的孤立体系所组成的系综称为微正则系综。

(2) 正则系综(canonical ensemble)　由T、V、N恒定的封闭体系所组成的系综称为正则系综。

(3) 巨正则系综(grand canonical ensemble)　由T、V、μ(化学势)恒定的敞开体系所组成的系综称为巨正则系综。

前面讨论的 Boltzmann 方法就是微正则系综方法。

5.7.2　正则系综方法

5.7.2.1　正则系综

正则系综是由大量T、V、N相同的拷贝体系所组成。由于拷贝体系与所研究体系在宏观性质上相同,因此今后常省略“拷贝”一词。也可以说,正则系综是由大量T、V、N相同的体系所组成。体系之间被刚性透热壁隔开,此种壁只允许能

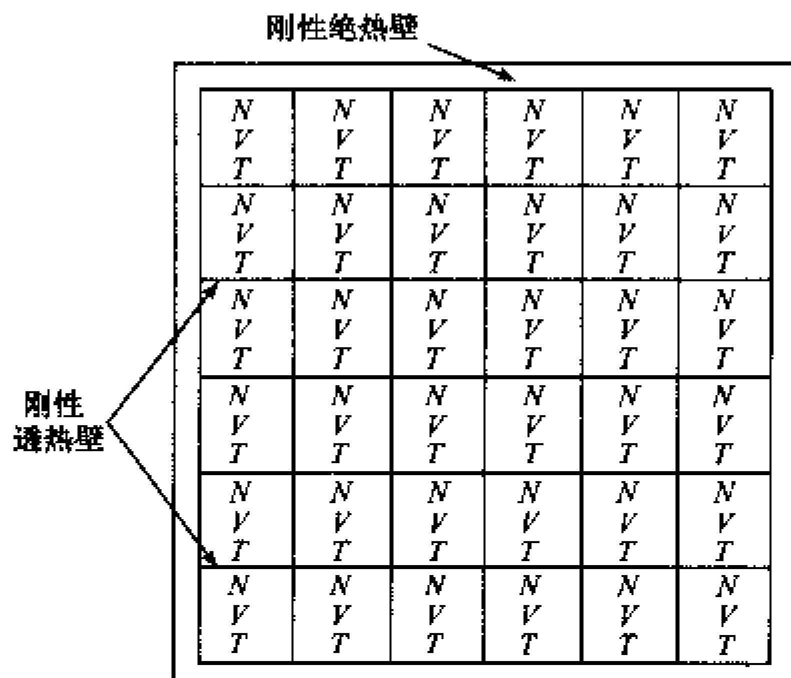


图 5-7　正则系综示意图

量通过，而不允许粒子通过。因此，在平衡时，正则系综的每一单元（体系）将具有相同的温度 T，但每个单元的能量 U 并不要求相同。U 值可在系综平均值 $\langle U\rangle$ 上下波动，因此组成系综的大量体系就有一个能量分布问题。系综平均值 $\langle U\rangle$ 决定于整个系综的温度。整个系综被刚性绝热壁包围，所以系综可看作一个孤立体系，图 5－7 是正则系综示意图。N 是体系包含的粒子数，$\mathscr{N}$ 是组成系综的体系的数目，$\mathscr{N}$ 是很大的数目，可认为 $\mathscr{N}\rightarrow\infty$。组成正则系综的每一个体系具有相同的 T、V、N。

5.7.2.2 正则系综方法的要点

正则系综可看作一个孤立体系，所以 5.2 中讨论的统计力学基本定理均可适用。根据 Boltzmann 熵定理，系综的熵为

$$S_{\text{ens}} = k\ln\Omega_{\text{tot}} \tag{5-211}$$

只要能求出系综的总微观状态数 Ω_{tot}，就能求出系综的熵 S_{ens}，其他的系综热力学函数也能求出，取其平均值，就能得到体系的热力学函数。如何求 Ω_{tot} 呢？由于系综中的每一体系代表体系的一个可能微观运动状态，因而体系之间是可区别的。这样，就能应用近独立可别粒子体系的 Boltzmann 统计方法，以系综的最可几分布所拥有的最多微观状态数 $\Omega_{\max}$ 代替 Ω_{tot}。在应用 Boltzmann 统计时，只要将统计单位提高一个级别：将 Boltzmann 统计中的体系换成正则系综方法中的系综；将粒子换成体系；将体系的最可几分布换成系综的最可几分布；将粒子的配分函数换成体系的配分函数；将体系的热力学函数统计表达式换成系综的热力学函数统计表达式。下面我们简单地讨论正则系综的方法。

5.7.2.3 正则系综的某一能量分布的微观状态数 Ω_i 的表达式

设系综的总能量为 $\mathscr{E}$，总体积为 $\mathscr{V}$，体系数目为 $\mathscr{N}$。由于系综是孤立体系，故 $\mathscr{E}$、$\mathscr{V}$、$\mathscr{N}$ 有确定的数值。设所研究热力学体系具有可能的分立的能量（能级）为 U_0，U_1，U_2，…，能级上的简并度为 ω_0，ω_1，ω_2，…，系综中的每一体系都具有同样的能级和简并度。每一体系在某一时刻，在这些能级上可能出现或不出现，不同时刻，在每个能级上体系的数目不同。因此，不同时刻，系综的 $\mathscr{N}$ 个体系在体系的能级上有不同的分布数 $\mathscr{N}_i$。

体系能级	U_0	U_1	U_2	…	U_i
简并度	ω_0	ω_1	ω_2	…	ω_i
t 时刻分布数	$\mathscr{N}_0$	$\mathscr{N}_1$	$\mathscr{N}_2$	…	$\mathscr{N}_i$
t' 时刻分布数	$\mathscr{N}_0'$	$\mathscr{N}_1'$	$\mathscr{N}_2'$	…	$\mathscr{N}_i'$

每一套分布数 $\mathscr{N}_0$，$\mathscr{N}_1$，$\mathscr{N}_2$，…，$\mathscr{N}_i$ 称为系综的某一能量分布类型。每种分布类型都应满足宏观限制条件

$$\sum_i \mathcal{N}_i = \sum_i \mathcal{N}_i' = \cdots = \mathcal{N} \tag{5-212}$$

$$\sum_i \mathcal{N}_i U_i = \sum_i \mathcal{N}_i' U_i = \cdots = \mathscr{E} \tag{5-213}$$

应用类似求近独立可别粒子体系的某一能量分布微观状态数的方法，得到系综的某一能量分布的微观状态数表达式

$$\Omega_i = \mathcal{N}!\prod_i \frac{\omega_i^{\mathcal{N}_i}}{\mathcal{N}_i!} \tag{5-214}$$

5.7.2.4　系综的最可几分布

应用 Lagrange 未定乘子法求出使 Ω_i 为最大值，同时满足宏观限制条件式(5-212)和(5-213)的最可几分布数 $\mathcal{N}_i^*$。$\mathcal{N}_i^*$ 应是下列$(i+2)$个方程的解

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial \mathcal{N}_i} + \alpha \frac{\partial g}{\partial \mathcal{N}_i} + \beta \frac{\partial h}{\partial \mathcal{N}_i} = 0 \\ &g = \sum_i \mathcal{N}_i - \mathcal{N} = 0 \\ &h = \sum_i \mathcal{N}_i U_i - \mathscr{E} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{5-215}$$

$i = 0,1,2,\cdots$ 表示能级的序数

将式(5-214)取对数，应用 Stirling 公式，求出相应的偏微分代入式(5-215)，得到最可几分布 $\mathcal{N}_i^*$ 为

$$\mathcal{N}_i^* = \omega_i e^{\alpha} e^{\beta U_i} \tag{5-216}$$

类似 Boltzmann 统计方法，将式(5-216)代入式(5-212)得

$$e^{\alpha} = \frac{\mathcal{N}}{\sum_i \omega_i \exp(-U_i/kT)} \tag{5-217}$$

定义

$$\sum_i \omega_i \exp(-U_i/kT) \equiv Z \tag{5-218}$$

Z 称为体系的正则配分函数。则式(5-217)可表示为

$$e^{\alpha} = \frac{\mathcal{N}}{Z} \tag{5-219}$$

类似 Boltzmann 统计方法，可求出 $\beta = -\frac{1}{kT}$。　(5-220)

将式(5-219)和(5-220)代入(5-216)，得到系综的最可几分布表达式

$$\mathcal{N}_i^* = \frac{\mathcal{N}\omega_i \exp(-U_i/kT)}{Z} \tag{5-221}$$

式中 U_i 是体系第 i 能级的能量，ω_i 是 U_i 能级上的简并度(量子状态数)，$\mathcal{N}_i^*$ 是在 U_i 能级上体系的数目(概率最大)，$\mathcal{N}$ 是系综中体系的数目。在平衡时，能量为 U_i

的体系出现的概率为

$$P(U_i)=\frac{\mathcal{N}_i^*}{\mathcal{N}}=\frac{\omega_i\exp(-U_i/kT)}{Z} \tag{5-222}$$

5.7.2.5　最可几分布的微观状态数 $\Omega_{\max}$

$$\Omega_{\max}=\mathcal{N}!\prod_i\frac{\omega_i^{\mathcal{N}_i^*}}{\mathcal{N}_i^*!} \tag{5-223}$$

5.7.2.6　系综的热力学函数的统计表达式

1. 系综的熵 S_{ens}

$$S_{ens}=k\ln\Omega_{tot}=k\ln\Omega_{\max} \tag{5-224}$$

将式(5-221)和式(5-223)代入式(5-224)得

$$S_{ens}=\mathcal{N}k\ln Z+\frac{\mathscr{E}}{T} \tag{5-225}$$

2. 系综的内能 $\mathscr{E}$

根据式(5-213)有

$$\mathscr{E}=\sum_i\mathcal{N}_i^*U_i$$

将式(5-221)代入,并经运算得

$$\mathscr{E}=\mathcal{N}kT^2\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_V \tag{5-226}$$

将式(5-226)代入式(5-225),得到系综熵的另一表达式

$$S_{ens}=\mathcal{N}k\ln Z+\mathcal{N}kT\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_V \tag{5-227}$$

3. 系综的亥氏自由能 A_{ens}

$$A_{ens}=\mathscr{E}-TS_{ens}=-\mathcal{N}kT\ln Z \tag{5-228}$$

5.7.2.7　体系的热力学函数的统计力学表达式

前面已说过,体系的热力学函数是系综的热力学函数的平均值。将式(5-226)、(5-227)和(5-228)除以系综中体系的数目 $\mathcal{N}$,即得体系的热力学函数。

体系的内能 $\langle U\rangle$

$$\langle U\rangle=\frac{\mathscr{E}}{\mathcal{N}}=kT^2\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_V \tag{5-229}$$

体系的熵$\langle S\rangle$

$$\langle S\rangle = \frac{S_{ens}}{\mathcal{N}} = k\ln Z + \frac{\langle U\rangle}{T}$$

$$= k\ln Z + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \tag{5-230}$$

体系的亥氏自由能$\langle A\rangle$

$$\langle A\rangle = \frac{A_{ens}}{\mathcal{N}} = -kT\ln Z \tag{5-231}$$

体系的压力$\langle p\rangle$

$$\langle p\rangle = -\left(\frac{\partial\langle A\rangle}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \tag{5-232}$$

体系的化学势$\langle \mu\rangle$

$$\langle \mu\rangle = \left(\frac{\partial\langle A\rangle}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{5-233}$$

以上得到的热力学函数是正则系综的平均值,它与实验测得的体系热力学函数 S、U、A、p、μ 没有什么区别,或者说我们无法区别它们。因此,系综的平均值就代表了体系的热力学函数。

5.7.3　正则配分函数

正则配分函数又称为体系配分函数,其定义为

$$Z = \sum_{\text{能级}} \omega_i \exp(-U_i/kT) \tag{5-234}$$

或

$$Z = \sum_{\text{量子状态}} \exp(-U_i/RT) \tag{5-235}$$

正则配分函数 Z 与体系的宏观条件有关,

$$Z = Z(T,V,N)$$

此外,还与体系的微观性质,能级 U_i,能级上的简并度 ω_i 有关。而 U_i 和 ω_i 又与粒子的微观性质和粒子间的相互作用有关。为了求算正则配分函数,首先讨论正则配分函数的析因子性质(factorization)。

5.7.3.1　析因子性质

与分子配分函数的性质相似,正则配分函数也有析因子性质,或者说正则配分函数允许有两个假设:

(1) 若体系是由两个或更多的可区别的子体系(sub-system)A,B,…组成,子体系 A,B,…的体积固定,彼此间独立无关。那么,体系的能量可表示为各子体系能量的加和,子体系间的位能项不存在或可忽略不计。即有

$$U_i = U_{i,\mathrm{A}} + U_{i,\mathrm{B}} + \cdots \tag{5-236}$$

$$\omega_i = \omega_{i,\mathrm{A}} \cdot \omega_{i,\mathrm{B}} \cdot \cdots \tag{5-237}$$

将式(5-236)和(5-237)代入(5-234)得

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i \omega_i \exp(-U_i/kT) \\ &= \sum_i \omega_{i,\mathrm{A}} \cdot \omega_{i,\mathrm{B}} \cdots \exp[-(U_{i,\mathrm{A}} + U_{i,\mathrm{B}} + \cdots)/kT] \\ &= \sum_{i,\mathrm{A}} \omega_{i,\mathrm{A}} \exp(-U_{i,\mathrm{A}}/kT) \cdot \sum_{i,\mathrm{B}} \omega_{i,\mathrm{B}} \exp(-U_{i,\mathrm{B}}/kT) \cdot \cdots \\ &= Z_\mathrm{A} \cdot Z_\mathrm{B} \cdots \end{aligned} \tag{5-238}$$

从式(5-238)可看出,体系的正则配分函数是彼此独立的子体系的正则配分函数的乘积。

(2) 若体系的各种运动自由度是彼此独立的,体系的能量是各自由度能量之和

$$U = U_a + U_b + U_c + \cdots$$

则体系的正则配分函数可表示为各独立自由度的正则配分函数的乘积

$$Z = Z_a \cdot Z_b \cdot Z_c \cdots \tag{5-239}$$

5.7.3.2　近独立同种的定域粒子体系的 Z

组成体系的粒子间是彼此独立的,虽然是同种的,但是定域的,故可根据其所在位置区别它们。根据正则配分函数的析因子性质,将独立的定域粒子当作子体系,则由 N 个定域粒子组成的体系的正则配分函数应是各粒子配分函数的乘积,可表示为

$$Z = q_1 \cdot q_2 \cdot \cdots \cdot q_N \tag{5-240}$$

由于是同种粒子,故

$$q_1 = q_2 = \cdots = q_N \tag{5-241}$$

将式(5-241)代入式(5-239)得

$$Z = q^N \tag{5-242}$$

式中 Z 是 N 个近独立定域粒子组成的体系的正则配分函数,q 是一个近独立定域粒子的配分函数。

5.7.3.3　近独立同种的非定域粒子体系的 Z

我们这里仍然只讨论遵守 Boltzmann 统计的非定域粒子体系,即只讨论修正的 Boltzmann 体系。只要对近独立定域粒子体系的配分函数 Z 进行等同性修正,就可得到近独立非定域粒子体系的正则配分函数

$$Z = \frac{q^N}{N!} \tag{5-243}$$

此式在极低温度时不适用,因为在极低温度时近独立非定域粒子体系不遵守 Boltzmann 统计,而是遵守 Fermi 统计或 Bose 统计。

理想气体是近独立非定域粒子体系,知道了体系的 Z,就能求出理想气体的热力学函数。例如,理想气体的亥氏自由能 A,根据式(5-231)和(5-243)可得

$$\begin{aligned} A &= -kT\ln Z = -kT\ln\frac{q^N}{N!} \\ &= -NkT\ln q + NkT\ln N - NkT \\ &= -NkT - NkT\ln\frac{q}{N} \end{aligned}$$

此式与修正的 Boltzmann 统计的表达式式(5-87)完全一样,这也检验了正则系综方法的可靠性。

5.7.3.4 近独立异种粒子的均相体系的 Z

1. 两种理想气体的混合物

含有 N 个 A 分子和 M 个 B 分子的理想气体混合物的正则配分函数为

$$Z = Z_A \cdot Z_B = \frac{q_A^N}{N!} \cdot \frac{q_A^M}{M!} \tag{5-244}$$

2. 两种近独立定域粒子的混合物

由 N 个 A 分子和 M 个 B 分子组成的混合物,分子间是独立的,两种分子的大小和形状相同,而且是定域的。混合物的正则配分函数似乎应该是

$$Z = Z_A \cdot Z_B = q_A^N \cdot q_B^M \tag{5-245}$$

但由于 A 和 B 是可区别的,两者交换位置产生的可区别的排列方式数为 $\frac{(N+M)!}{N!\ M!}$,故式(5-245)应乘上这一因子。因此,两种定域粒子混合物的正则配分函数为

$$Z = \frac{(N+M)!}{N!M!} \cdot Z_A \cdot Z_B = \frac{(N+M)!}{N!M!} \cdot q_A^N \cdot q_B^M \tag{5-246}$$

5.8 热力学定律的统计力学解释

在这一节中,我们用统计力学方法,从微观角度来解释热力学定律的本质。

5.8.1 热力学第一定律

对在恒定组成封闭体系中发生的微小可逆变化,其热力学第一定律的数学表

达式为

$$dU = \delta Q_R + \delta W_R$$

式中 dU 是体系内能的改变，δQ_R 是体系从环境吸收的可逆热量，(δW_R)是环境对体系所做的可逆功，$-\delta W_R$ 是体系对环境所做的可逆功。

在近独立粒子体系的 Boltzmann 统计中，体系的内能 U 为

$$U = \sum_j n_j \varepsilon_j \tag{5-247}$$

式中 n_j 表示在 ε_j 能级上的粒子数，$\sum_j$ 表示对所有的能级 j 求和，U 就是组成体系的近独立粒子的能量之和。而每个近独立粒子的能量 ε_j 又是粒子的各种运动形式的能量之和

$$\varepsilon_j = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$$

因此，近独立粒子体系的内能是组成体系的所有粒子的各种运动形式的能量之和。对于相依粒子体系来说，体系的内能除包含各个粒子的动能外，还要包含粒子间的相互作用能

$$U = \sum_j n_j \varepsilon_j + U_I(\mathrm{r})$$

由于人们对粒子内部运动形式的认识还没有终止，所以不能知道粒子能量的绝对值，只能求出相对于某一能量零点的相对值。根据式(5-247)有

$$dU = \sum_j \varepsilon_j dn_j + \sum_j n_j d\varepsilon_j \tag{5-248}$$

从热力学知道，封闭体系内能的改变是由于体系与环境之间以功或热量的形式交换了能量。从式(5-248)可知，体系内能的改变或是由于粒子在能级上的分布数的改变，即 $\sum_j \varepsilon_j dn_j$ 项；或是由于能级的升高或降低，即 $\sum_j n_j d\varepsilon_j$ 项。因此，这两项中必定有一项与功相联系，另一项与热量相联系。我们知道，粒子边界参数的变化将引起粒子能级的改变。例如，体积的变化将引起粒子平动能级的改变。因此，$\sum_j n_j d\varepsilon_j$ 项必然代表功。这可以证明如下，若边界参数只是体积，这相当于体系只做体积功，则

$$\sum_j n_j d\varepsilon_j = \sum_j n_j \left(\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial V}\right)_{T,N} dV \tag{5-249}$$

根据 Boltzmann 分布公式

$$n_j = \frac{N}{q} g_j \exp(-\varepsilon_j / kT)$$

$$\varepsilon_j = -kT\left[\ln\left(\frac{n_j}{Ng_j}\right) + \ln q\right]$$

在恒温条件下,式中只有 $\ln q$ 项与体积 V 有关。利用 $p=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ 和式(5-97),可得

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial V}\right)_{T,N}=-kT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}=-p_j \tag{5-250}$$

式中 p_j 是在 j 能级上的一个粒子所显示出的压力。将式(5-250)代入式(5-249)得

$$\begin{aligned}\sum_j n_j \mathrm{d}\varepsilon_j &= -\sum_j n_j p_j \mathrm{d}V=-\mathrm{d}V\sum_j n_j p_j \\ &= -p\mathrm{d}V=\delta W_{\mathrm{R}}\end{aligned} \tag{5-251}$$

式中 $\sum_j n_j p_j$ 是各个粒子显示出的压力之和,即体系的压力 p。因此,$\sum_j n_j \mathrm{d}\varepsilon_j$ 可解释为:为了使能级从 ε_j 改变到 $\varepsilon_j+\mathrm{d}\varepsilon_j$,而保持粒子在能级上的分布数不变所必需对体系所做之功。从统计力学观点看,功的意义是改变粒子的能级,而不改变能级上的粒子分布数。环境对体系做功,提高组成体系的粒子的能级;体系对环境做功,降低粒子的能级。这可从粒子的平动能级公式清楚地看出

$$\varepsilon_t=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

一个可逆压缩过程是环境对体系做功,使体系的体积缩小,由上式可知,粒子的能级提高。一个可逆膨胀过程是体系对环境做功,使体系的体积增大,粒子的能级降低。

既然式(5-248)中的 $\sum_j n_j \mathrm{d}\varepsilon_j$ 代表功,则 $\sum_j \varepsilon_j \mathrm{d}n_j$ 必然代表热量

$$\delta Q_{\mathrm{R}}=\sum_j \varepsilon_j \mathrm{d}n_j=-k\sum_j\left[\ln\left(\frac{n_j}{Ng_j}\right)+\ln q\right]\mathrm{d}n_j \tag{5-252}$$

从统计力学观点看,热量是由于粒子在能级上的重新分布而引起的体系的内能改变。当体系吸热时,δQ_{R} 为正值,$\sum_j \varepsilon_j \mathrm{d}n_j$ 也为正值,当能级从 ε_j 增加到 $\varepsilon_j+\mathrm{d}\varepsilon_j$ 时,$\mathrm{d}n_j$ 为正值,高能级上分布的粒子数增加,低能级上分布的粒子数减少。当体系放热时,δQ_{R} 为负值,$\sum_j \varepsilon_j \mathrm{d}n_j$ 也为负值,能级从 ε_j 增加到 $\varepsilon_j+\mathrm{d}\varepsilon_j$ 时,$\mathrm{d}n_j$ 为负值,高能级上分布的粒子数减少,低能级上分布的粒子数增加。

可逆功和可逆热量之间的统计力学差别如图 5-8 所示。图中横坐标表示粒子在能级上的分布数。图中(a)表示最初分布,(b)表示体系吸热后的分布,(c)表示体系得功后的分布。由图可知,体系吸热后,低能级上的粒子分布数降低了,高能级上的粒子分布数增加了,但能级保持不变。体系得功后,粒子的能级提高了,但能级上的粒子分布数保持不变。

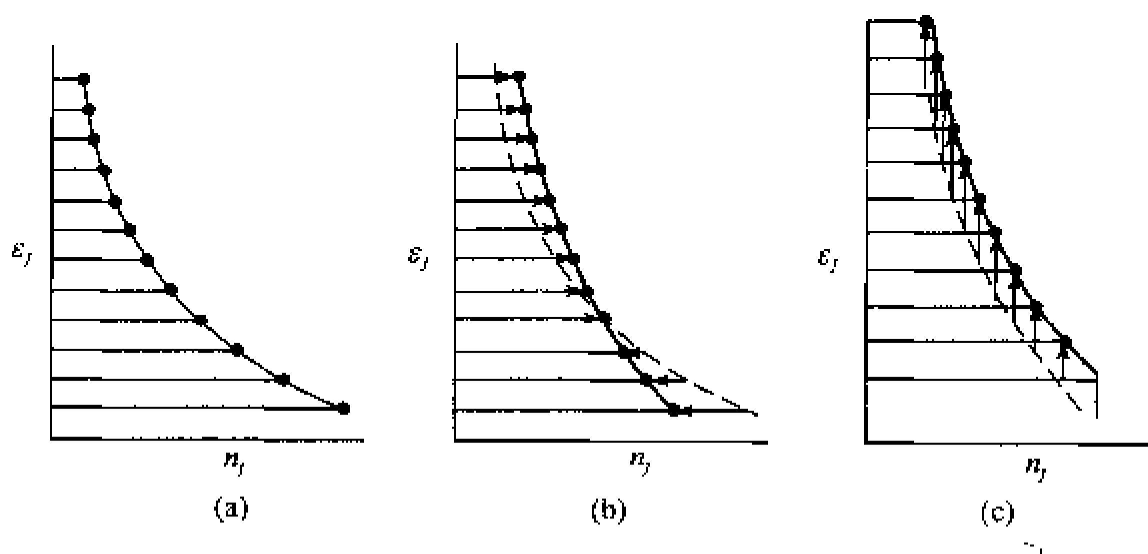


图 5-8　可逆过程热量和功的统计意义

5.8.2　热力学第二定律

5.8.2.1　熵是什么？

从 Boltzmann 统计我们得到

$$S = k\ln\Omega = k\ln t_{\mathrm{m}}$$

这是孤立体系达到热力学平衡时，熵与微观状态数之间的关系。式中 Ω 是孤立体系达到热力学平衡时的总微观状态数，t_{m} 是孤立体系达到热力学平衡时的最可几分布的微观状态数，即实现最可几分布的方式数，又称为热力学概率。某一宏观状态拥有的微观状态愈多，其混乱程度愈高。从这个意义上来说，熵是体系的混乱程度的量度，或称有序性的量度。混乱程度愈高，熵就愈大。从另一方面来看，热力学概率正比于数学概率，所以熵是概率大小的量度。体系的熵愈大，则体系的概率也愈大。孤立体系中发生的一切自发过程，体系的熵总是增加的，达到平衡时熵为最大。因此，孤立体系中发生的一切自发过程，体系的微观状态数总是增加的，总是从有序向无序方向进行，或者说从概率小的向概率大的方向进行。达到热力学平衡时，体系的微观状态数最多，混乱度最高，概率最大。

5.8.2.2　孤立体系的熵增加原理

热力学第二定律告诉我们，孤立体系中发生的一切自发过程，体系的熵总是增加的，满足下列关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V,N} \geqslant 0 \tag{5-253}$$

表中 ξ 表示任一可能过程的反应进度。

现在用统计力学方法来得到此关系式，并用一个具体例子的计算来说明孤立体系的熵增加原理。在孤立体系的 Boltzmann 统计中，我们已得到体系达到平衡

时,其微观状态数达到最大值。孤立体系中发生的自发过程,其始态是非平衡态,其微观状态数可近似地用离这非平衡态不远的平衡态的微观状态数代替。随着过程的进行,微观状态数是增加的,达到平衡时,体系的微观状态数达到极大值,即有下列关系式

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \xi}\right)_{U,V,N} \geqslant 0 \tag{5-254}$$

利用 Boltzmann 熵定理,即可由式(5-254)得到式(5-253)。

下面以理想气体的混合过程来说明孤立体系的熵增加原理。设有 n_A 的 A 种理想气体,n_B 的 B 种理想气体,其间用透热隔板分开,如图 5-9(a)所示。A 种理想气体的体积为 V_A,A 分子的能级为 ϵ_i,简并度为 g_i,i 能级上分布的分子数为 n_i,一个 A 分子的配分函数为 q_A。B 种理想气体的体积为 V_B,B 分子的能级为 ϵ_j,简并度为 g_j,j 能级上分布的分子数为 n_j,一个 B 分子的配分函数为 q_B,且 $V_A = V_B$。

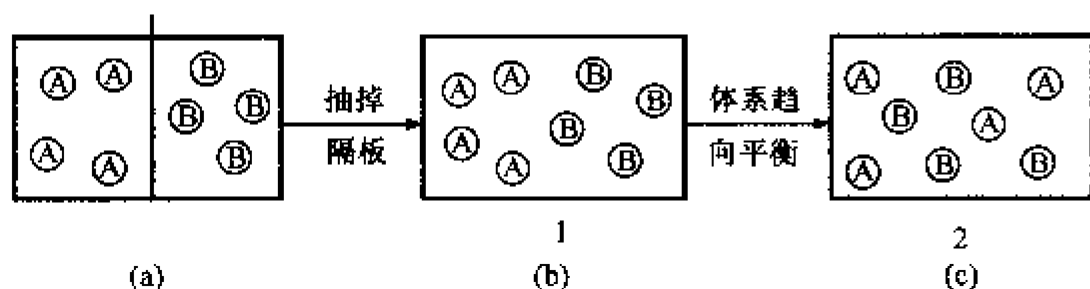


图 5-9　理想气体的不可逆混合

当隔板被抽掉后,两种气体就自发混合,图 5-9(b)表示体系处于非平衡态。最后达到热力学平衡态,如图 5-9(c)所示。这两种气体用绝热刚性壁包围起来,可视作一个孤立体系。由热力学第二定律计算得此混合过程的熵变为

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} = (n_A + n_B) R \ln 2 \tag{5-255}$$

混合前孤立体系的熵

$$S_{前} = S_A + S_B$$

理想气体是近独立非定域粒子体系,根据式(5-85),熵的统计表达式为

$$S = Nk + Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T}$$

现在 $N = n_A N_A$(N_A 是 Avogadro 常量),因此

$$S_A = n_A N_A k + n_A N_A k \ln \frac{q_A}{n_A N_A} + \frac{U_A}{T}$$

$$S_B = n_B N_A k + n_B N_A k \ln \frac{q_B}{n_B N_A} + \frac{U_B}{T}$$

$$U_A + U_B = U$$

$$S_{前} = n_A N_A k \ln \frac{q_A}{n_A N_A} + n_B N_A k \ln \frac{q_B}{n_B N_A} + (n_A + n_B) N_A k + \frac{U}{T} \tag{5-256}$$

式中

$$\begin{aligned} q_A &= (q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e)_A \\ &= \frac{(2\pi m_A kT)^{\frac{3}{2}} V_A}{h^3} (q_r \cdot q_v \cdot q_e)_A \\ &= q_A' V_A \end{aligned}$$

$$q_A' = \frac{(2\pi m_A kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} (q_r \cdot q_v \cdot q_e)_A$$

同理，$q_B = q_B' V_B$。

$$q_B' = \frac{(2\pi m_B kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} (q_r \cdot q_v \cdot q_e)_B$$

由于熵具有加和性，因而混合后孤立体系的熵 $S_{后}$ 等于 A 种气体的熵 S_A^* 和 B 种气体的熵 S_B^* 之和，即

$$S_{后} = S_A^* + S_B^*$$

$$S_A^* = n_A N_A k + n_A N_A k \ln \frac{q_A^*}{n_A N_A} + \frac{U_A}{T}$$

$$S_B^* = n_B N_A k + n_B N_A k \ln \frac{q_B^*}{n_B N_A} + \frac{U_B}{T}$$

$$S_{后} = n_A N_A k \ln \frac{q_A^*}{n_A N_A} + n_B N_A k \ln \frac{q_B^*}{n_B N_A} + (n_A + n_B) N_A k + \frac{U}{T} \tag{5-257}$$

式中 q_A^* 是混合后一个 A 分子的配分函数。混合后一个 A 分子平动的体积由 V_A 增至$(V_A + V_B)$，引起平动能级的减小，使分子的配分函数增加。

$$\begin{aligned} q_A^* &= (q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e)_A^* \\ &= \frac{(2\pi m_A kT)^{\frac{3}{2}} (V_A + V_B)}{h^3} (q_r \cdot q_v \cdot q_e)_A^* \\ &= q_A^{*\prime} (V_A + V_B) \end{aligned}$$

同理，$q_B^* = q_B^{*\prime}(V_A + V_B)$。

将式(5-257)减去式(5-256)得混合过程的熵变

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{后} - S_{前} \\ &= n_A N_A k \ln \frac{q_A^*}{q_A} + n_B N_A k \ln \frac{q_B^*}{q_B} \\ &= n_A N_A k \ln \frac{q_A^{*\prime}(V_A + V_B)}{q_A' V_A} + n_B N_A k \ln \frac{q_B^{*\prime}(V_A + V_B)}{q_B' V_B}\end{aligned} \tag{5-258}$$

式中 q_A' 是混合前除体积因子外的一个 A 分子的全配分函数，$q_A^{*\prime}$ 是混合后除体积因子以外的一个 A 分子的全配分函数。由于理想气体在混合前后只发生了分子运动体积的变化，而分子的内部性质并未发生变化，所以 $q_A^{*\prime} = q_A'$。同理有 $q_B^{*\prime} = q_B'$。因此，式(5-258)可写成

$$\begin{aligned}\Delta S &= n_A N_A k \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_A} + n_B N_A k \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_B} \\ &= n_A N_A k \ln 2 + n_B N_A k \ln 2 \\ &= (n_A + n_B) N_A k \ln 2 > 0\end{aligned} \tag{5-259}$$

由式(5-259)可知，孤立体系中的理想气体的自发混合过程，由于分子运动体积的增大，分子的配分函数 q 增加了。可以证明，对近独立非定域粒子体系有

$$\Omega \approx t_m = \frac{q^N}{N!} e^{\frac{U}{kT}}$$

分子配分函数的增加，使得体系的微观状态数增加，体系的熵也就增加。这就从微观角度解释了热力学第二定律的结果——孤立体系的熵增加原理。

同一自发过程从热力学计算出的熵变应与统计力学计算出的熵变相等，即式(5-259)应等于(5-255)。两式相比得

$$N_A k = R \quad k = R/N_A = 1.380\,5 \times 10^{-23} \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

这就又一次得到 Boltzmann 熵定理公式中的常数 k，它是一个分子的气体常数，称为 Boltzmann 常量。

5.8.2.3 恒温恒容封闭体系的亥氏自由能减少原理

热力学第二定律指出，在恒温恒容封闭体系中任一能发生的过程必定满足下列关系式

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V,N} \leqslant 0$$

从统计力学我们已知道，恒温恒容封闭体系的正则配分函数 Z 可表示为

$$Z = \sum_i \omega_i(U_i) \exp(-U_i/kT)$$

$$= \cdots + \omega(U_h)\exp(-U_h/kT) + \omega(U_i)\exp(-U_i/kT) + \omega(U_j)\exp(-U_j/kT) + \cdots \tag{5-260}$$

有一个可能的能级,式(5-260)中就有一项,$\omega(U_h)$就是 U_h 能级上的微观状态数。当体系达到热力学平衡态时,可以设想在体系能量为 U_h 的瞬间,用一绝热壁将体系封闭起来,此时体系可看作能量为 U_h 的孤立体系。达到平衡态时,孤立体系的平衡分布就是最可几分布,$\omega(U_h)$就是最大微观状态数。同样,$\omega(U_i)$,$\omega(U_j)$,…就是平衡时各能级上可能的极大值。因为所有可能的能级都包括在式(5-260)中了,所以一个恒温恒容封闭体系达到平衡时,其正则配分函数达到极大值,即

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T,V,N} \geqslant 0 \tag{5-261}$$

或表示为

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \xi}\right)_{T,V,N} \geqslant 0$$

根据式(5-231)

$$A = -kT\ln Z$$

则有

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V,N} \leqslant 0$$

这就从统计力学得到与热力学相同的结果。这表明在恒温恒容封闭体系中,发生一个不可逆过程,体系的亥氏自由能减小就是体系的正则配分函数增大。达到平衡时,正则配分函数 Z 达到极大值,亥氏自由能 A 达到极小值。

5.8.3 热力学第三定律

5.8.3.1 熵的统计力学表达式中的常数 C

在讨论 Boltzmann 熵定理公式 $S = k\ln\Omega + C$ 时,我们已指出在统计力学中规定 $C=0$。若用 $S = k\ln\Omega + C$ 公式来求体系熵的统计力学表达式时,应有

$$S = Nk\ln q + \frac{U}{T} + C \quad \text{(近独立定域粒子体系)}$$

$$S = Nk + Nk\ln\frac{q}{N} + \frac{U}{T} + C \quad \text{(近独立非定域粒子体系)}$$

$$S = k\ln Z + \frac{U}{T} + C \quad \text{(相依粒子体系或近独立粒子体系)}$$

从上列式子可知,计算熵值的零点不是零,而是常数 C。但是,常数 C 与体系的状态参数无关。在统计力学中规定 $C=0$,这与热力学第三定律中规定处于内部平衡的纯物质$\lim\limits_{T\to 0}S=0$,即 $S_0=0$ 是一致的。

5.8.3.2　S_0 的统计表达式

根据式(5-230)有　　　　$S=\frac{U}{T}+k\ln Z$

根据式(5-246)有

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_i \omega_i \exp(-U_i/kT) \\
&= \omega_0\exp(-U_0/kT)+\omega_1\exp(-U_1/kT)+\omega_2\exp(-U_2/kT)+\cdots
\end{aligned}
$$

当 $T\to 0$ 时,可只保留式中的前两项,而忽略所有其余各项,则

$$
\begin{aligned}
Z &= \omega_0\exp(-U_0/kT)+\omega_1\exp(-U_1/kT) \\
\ln Z &= \ln[\omega_0\exp(-U_0/kT)+\omega_1\exp(-U_1/kT)] \\
&= \ln\left\{\omega_0\exp(-U_0/kT)\left[1+\frac{\omega_1}{\omega_2}\exp\left(-\frac{U_1-U_0}{kT}\right)\right]\right\} \\
&= \ln[\omega_0\exp(-U_0/kT)]+\ln\left\{1+\frac{\omega_1}{\omega_0}\exp[-(U_1-U_0)/kT]\right\}
\end{aligned}
\tag{5-262}
$$

根据式(5-229)有

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

将式(5-262)代入上式有

$$U = \frac{\omega_0 U_0\exp(-U_0/kT)+\omega_1 U_1\exp(-U_1/kT)}{\omega_0\exp(-U_0/kT)+\omega_1\exp(-U_1/kT)} \tag{5-263}$$

将式(5-262)和(5-263)代入下式

$$S = \frac{U}{T}+k\ln Z$$

得到

$$
\begin{aligned}
S &= \frac{1}{T}\cdot\frac{\omega_0 U_0\exp(-U_0/kT)+\omega_1 U_1\exp(-U_1/kT)}{\omega_0\exp(-U_0/kT)+\omega_1\exp(-U_1/kT)} \\
&\quad + k\ln\omega_0-\frac{U_0}{T}+k\ln\left\{1+\frac{\omega_1}{\omega_0}\exp[-(U_1-U_0)/kT]\right\} \\
&= \frac{\frac{U_0}{T}+\frac{\omega_1}{\omega_0}\cdot\frac{U_1}{T}\exp[-(U_1-U_0)/kT]}{1+\frac{\omega_1}{\omega_0}\exp[-(U_1-U_0)/kT]}+k\ln\omega_0
\end{aligned}
$$

$$-\frac{U_0}{T}+k\ln\left\{1+\frac{\omega_1}{\omega_0}\exp[-(U_1-U_0)/kT]\right\}$$

当 $T\to 0$ 时,$\exp[-(U_1-U_0)/kT]\ll 1$,故上式可写成

$$S_0=\frac{U_0}{T}+\frac{U_1}{T}\cdot\frac{\omega_1}{\omega_0}\exp[-(U_1-U_0)/kT]$$

$$+k\ln\omega_0-\frac{U_0}{T}+k\frac{\omega_1}{\omega_0}\exp[-(U_1-U_0)/kT]$$

随着 $T\to 0$,$\exp[-(U_1-U_0)/kT]$的降低比$\frac{1}{T}$快得多,故式中第二项可忽略不计,第五项也可忽略不计。因此,上式可表示为

$$S_0=k\ln\omega_0 \tag{5-264}$$

式中 ω_0 是体系在基态时的简并度,即体系在基态时的微观状态数。对于处于内部平衡的纯物质的完美晶体来说,在绝对零度时当然处于基态。分子的各种运动形式在基态时的简并度均为1,所以由 N 个分子组成的体系在绝对零度时,所有分子都处于最低能级上,而且基态能级上的量子状态只有一种,分子的分布没有改变的余地。因此体系只有一种分布方式,微观状态数 $\omega_0=1$,故 $S_0=0$。这就从微观角度解释了热力学第三定律。

但是,应该指出,实际上纯物质的完美晶体的 ω_0 并不等于1,这是因为:

(1) 晶体中的每一个原子在核基态时核自旋量子数为 i,就有$(2i+1)$个核自旋简并态。由 N 个原子构成的晶体,基态时总简并度应为 $\prod_N(2i_\alpha+1)$,i_α 是第α 个原子的核自旋量子数。例如,由 N 个原子组成的晶体,每一个原子的 i 为1,则核自旋对 ω_0 的贡献是 3^N,核自旋对 S_0 的贡献是 $k\ln 3^N=Nk\ln 3$。

(2) 化学家称之为的纯物质,例如纯 FCl,实际上是 75.5% 的$^{19}F^{35}Cl$ 和 24.5%$^{19}F^{37}Cl$ 的混合物。所以在 FCl 晶体中,有 $F^{35}Cl$ 分子和 $F^{37}Cl$ 分子在晶体不同位置上的不同排列方式,其微观状态数 ω_0 并不是1。

为了使统计力学熵和热力学熵一致,化学家规定忽略核自旋和同位素混合对熵的贡献,在用配分函数计算统计熵时,均不考虑这两点。这样的规定是许可的,因为在化学变化中通常不发生核自旋状态的改变,同位素比例的变化也可忽略不计。采用了这个规定后,纯物质的完美晶体的 $\omega_0=1$,$S_0=0$,这就同热力学结果完全一致了。

应该指出,统计力学熵仍然不是熵的绝对值,因为忽略了核自旋和同位素混合对熵的贡献。即使考虑了这两点,也不是熵的绝对值,因为在计算熵值时,我们将任意常数 C 规定为零。

5.8.3.3　残余熵

在本章5.6中已讨论过，对大多数气体来说，量热熵与统计熵在数值上是一致的。但是对某些气体来说，两者之间的差值超出了实验误差范围，如表5-6所示。从表中所列数据可看出，统计熵大于量热熵。

量热熵是以绝对零度时晶体内部已达平衡，$\omega_0=1$，$S_0=0$为计算熵值的零点。但对某些物质，例如CO、NO、N_2O、H_2O、H_2等，在温度趋于绝对零度时晶体内部没有达到平衡，体系内部的某些无序因素被冻结，$\omega_0\neq1$，$S_0\neq0$。这些被冻结的无序性不随温度的升降而有所增减。在量热熵中反映不出这部分构型的无序性对熵的贡献。但理论计算的统计熵是包含这部分的贡献的。因此，统计熵大于量热熵，两者之间的差值称为残余熵(residual entropy)或称构型熵。

表5-6　某些气体的残余熵

气　体	$S^{\ominus}_{m,Stat}$/J·K^{-1}·mol^{-1}	$S^{\ominus}_{m,cal}$/J·K^{-1}·mol^{-1}	$S^{\ominus}_{m,Stat}-S^{\ominus}_{m,cal}$ /J·K^{-1}·mol^{-1}	残余熵(计算) /J·K^{-1}·mol^{-1}
CO	197.95	193.3	4.65	$R\ln2=5.77$
N_2O	219.99	215.1	4.89	$R\ln2=5.77$
NO	211.00	207.9	3.10	$\frac{1}{2}R\ln2=2.88$
H_2O	188.72	185.3	3.42	$R\ln\left(\frac{3}{2}\right)=3.37$
D_2O	195.23	192.0	3.23	$R\ln\left(\frac{3}{2}\right)=3.37$
H_2	130.66	124.0	6.66	$\frac{3}{4}R\ln3=6.85$
D_2	144.85	141.8	3.05	$\frac{1}{3}R\ln3=3.04$

现在以CO为例来解释产生残余熵的原因。晶体中的每一个CO分子都有两种可能的取向，即CO或OC形式。由于CO的偶极矩很小(0.1D)，所以两种取向的能差$\Delta\epsilon$很小。当在CO的熔点(66K)形成晶体时，$\frac{\Delta\epsilon}{kT}$很小，Boltzmann因子$e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}}\approx e^0=1$。因此，在形成晶体时，每一种取向的CO分子数接近相等。当$T\to0$时，$\frac{\Delta\epsilon}{kT}$变为很大，$e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}}\to e^{-\infty}=0$，因此，如果达到热力学平衡时，所有的CO分子在最低能级上应该只有一种取向。要把原来晶体中另一取向的CO分子转动180°，需要一定的活化能。在低温下的分子是没有这么大的能量的。因此，在$T\to0$时，晶体中的CO分子仍然保持原来的任意取向。一个CO分子有两种取向，1mol晶

体应有 2^{N_A}种构型方式，故 $\omega_0 = 2^{N_A}$，$S_{0,m} = N_A k\ln 2 = R\ln 2 = 5.77\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。这就是统计熵大于量热熵的差值，即残余熵值。用量热方法求熵值，只适用于热力学平衡体系。在 10K 左右时 CO 晶体并非真正处于热力学平衡。因此，量热熵是不十分准确的，而统计熵才是正确的熵值。

由统计力学计算得的残余熵 $S_{0,m} = 5.77\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，与热力学熵和统计熵之间的差值 $4.65\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$近似地一致，但稍有差别，这表明在 $T\to 0$ 时 CO 晶体中的 CO 分子有一部分发生了定向排列。NO 和 N_2O 的情况与 CO 类似。

冰的残余熵的解释是氢键的存在。在 $T\to 0$ 时，晶体中的 H_2O 分子被冻结在稍高能量状态下，冰中氢原子的分布方式没有达到最低能态。Pauling 设想了一个结构模型，可以计算出冰的残余熵为 $R\ln\frac{3}{2}$（参见 J.Am.Chem.Soc.，57 卷，第 2680 页，1935 年），此数值与实验值 $3.42\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$颇为一致。

氢的残余熵的解释是，氢是正氢（*ortho*-hydrogen）和仲氢（*para*-hydrogen）的混合物，正氢占$\frac{3}{4}$，仲氢占$\frac{1}{4}$。由量子力学知道，正氢分子基态时，转动量子数 $J = 1$，$g_r = 3$；仲氢分子基态，$J = 0$，$g_r = 1$。在 $T\to 0$ 时，正氢分子应全部转变为仲氢分子。然而事实上，正氢转变为仲氢的速度很慢，在极低温度下，氢仍是$\frac{3}{4}$正氢和$\frac{1}{4}$仲氢的介稳混合物。仲氢的 $J = 0$，即停止转动，而正氢的 $J = 1$，即仍有转动，其简并度 $g_r = 3$，每个正氢分子的转动对熵的贡献为 $k\ln 3$。介稳混合物的残余摩尔熵 $S_{0,m} = \frac{3}{4}R\ln 3 = 6.85\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，与实验值 $6.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$基本一致。

虽然我们能从分子的微观性质计算出热力学体系的熵，但熵不是分子的性质。对大量分子的集合体，熵才有意义。单个分子是没有熵的，这一点不同于内能，应该特别注意。

5.9 晶体统计力学

晶体可分为离子型晶体（例如 NaCl），原子型晶体（例如金刚石），金属晶体（例如金属钾），分子型晶体（例如固态 CO_2）等。本节只讨论原子型晶体（atomic crystal）。原子型晶体是由无数个非金属单质原子通过非极性共价键彼此联系起来的晶体。在这类晶体中不存在独立的小分子，只能把整个晶体看作是一个大分子。原子晶体的单质有金刚石、单质硅、单质硼，以及它们之间的化合物 SiC、BC、BN 等。原子晶体可近似地看作理想晶体，可作为近独立定域粒子体系处理。

现在用统计力学方法，借理论模型得到原子晶体热容的理论公式，并解释晶体热容性质的某些实验事实。有关晶体热容性质的实验事实主要有：

(1) Dulong-Petit 定律　1819 年 Dulong 和 Petit 两人发现一切基本固体物质的摩尔热容的数值大致是相等的,大约为 $25.1 \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$。

(2) 在 $T \to 0$ 时,晶体的 $C_V \to 0$　用统计力学解释晶体的热容性质时,有两个理论模型,即 1907 年 Einstein 对原子晶体作了简化假设,称为 Einstein 晶体模型,以及 1912 年 Debye 对 Einstein 假设提出了修正,称为 Debye 晶体模型。下面我们分别来讨论这两个晶体模型。

5.9.1 Einstein 晶体模型

5.9.1.1 基本假设

(1) 由 N 个原子组成的原子晶体总共有 $3N$ 个自由度,其中有 3 个自由度是描述整个晶体平动的,有 3 个自由度是描述整个晶体绕其质心转动的,剩下$(3N-6)$个自由度是描述 N 个原子围绕晶格中的平衡位置振动的。由于 N 是一个很大的数,故可忽略 6,则描述原子晶体振动自由度是 $3N$。晶体中的原子是定域的,因此单个原子没有平动和转动,而只有振动和电子运动。一般电子运动都在基态,基态的简并度为 $g_{e,0}$,它是一个不随温度变化的常数,一般说来,它对晶体热容性质没有贡献,常常在晶体原子的配分函数中不予考虑。因此,一个晶体原子的配分函数就等于振动配分函数,即

$$q = q_v$$

(2) 把每个晶体原子的振动当作一个三维谐振子,或相当于三个一维谐振子。并认为各原子之间的振动是独立无关的,各振动自由度之间也是彼此独立的。因此,由 N 个原子组成的晶体的振动可看成 $3N$ 个彼此独立的一维谐振子的振动,或看成 $3N$ 个彼此独立的简正振动的线性组合。

(3) $3N$ 个一维谐振子的振动频率都是相同的。

5.9.1.2 晶体的正则配分函数 Z

把原子晶体当作一个 T、V、N 恒定的体系,则根据正则配分函数的定义,晶体的正则配分函数可表示为

$$Z = \sum_K \exp(-U_K/kT) \tag{5-265}$$

式中 U_K 是晶体在K 状态时的能量,根据基本假设,它应该是 $3N$ 个一维谐振子在 K 状态时的能量总和,即

$$U_K = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i \tag{5-266}$$

式中 ε_i 是第 i 个一维谐振子在K 状态时的能量。由于一维谐振子的能级是非简并的,所以 ε_i 就是一维谐振子的能级公式

$$\varepsilon_i = \left(v_i + \frac{1}{2}\right)h\nu_i \tag{5-267}$$

式中 v_i 是第 i 个一维谐振子的振动量子数，$v_i = 0, 1, 2, \cdots$；ν_i 是第 i 个一维谐振子的振动频率。将式(5-267)代入式(5-266)得

$$U_K = \sum_{i=1}^{3N}\left(v_i + \frac{1}{2}\right)h\nu_i \tag{5-268}$$

将式(5-268)代入式(5-265)得

$$\begin{aligned} Z &= \sum_K \exp\left[-\sum_{i=1}^{3N}\left(v_i + \frac{1}{2}\right)h\nu_i/kT\right] \\ &= \sum_K \left\{\exp\left[-\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)h\nu_1/kT\right]\exp\left[-\left(v_2 + \frac{1}{2}\right)h\nu_2/kT\right]\cdot\right. \\ &\quad \left.\cdots\exp\left[-\left(v_{3N} + \frac{1}{2}\right)h\nu_{3N}/kT\right]\right\} \end{aligned}$$

式中 $\sum_K$ 表示对晶体的所有量子状态的求和，而量子状态是由 $3N$ 个振动量子数 v_i 确定的。由于 $3N$ 个一维谐振子是彼此独立无关的，上式中乘积的求和等于求和的乘积，故上式可写成

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{v_1}\exp\left\{-\left[\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)h\nu_1\right]\Big/kT\right\}\cdot\sum_{v_2}\exp\left\{-\left[\left(v_2 + \frac{1}{2}\right)h\nu_2\right]\Big/kT\right\} \\ &\quad \cdots\sum_{v_{3N}}\exp\left\{-\left[\left(v_{3N} + \frac{1}{2}\right)h\nu_{3N}\right]\Big/kT\right\} \\ &= q_1\cdot q_2\cdot q_3\cdots q_{3N} \\ &= \prod_{i=1}^{3N} q_i \end{aligned} \tag{5-269}$$

一维谐振子的配分函数 q_i 的表达式应用式(5-153)，可写成

$$q_i = \frac{\exp(-h\nu_i/2kT)}{1 - \exp(-h\nu_i/kT)} \tag{5-270}$$

注意，式(5-270)没有规定振动基态的能量为零。将式(5-270)代入式(5-269)得

$$Z = \prod_{i=1}^{3N}\frac{\exp(-h\nu_i/2kT)}{1 - \exp(-h\nu_i/kT)} \tag{5-271}$$

5.9.1.3　Einstein 晶体的内能

Einstein 晶体模型认为，$3N$ 个一维谐振子的振动频率都是相等的，均为 ν_E，则有

$$h\nu_1 = h\nu_2 = \cdots = h\nu_{3N} = h\nu_E = h\Theta_E$$

式中 $\Theta_E \equiv \dfrac{h\nu_E}{k}$ 称为 Einstein 特征温度(Einstein characteristic temperature),它具有温度的量纲。因此,式(5-271)可写成

$$Z = \left[\frac{\exp(-\Theta_E/2T)}{1-\exp(-\Theta_E/T)}\right]^{3N}$$

$$\ln Z = 3N\ln\left[\frac{\exp(-\Theta_E/2T)}{1-\exp(-\Theta_E/T)}\right]$$

$$= -\frac{3N\Theta_E}{2T} - 3N\ln[1-\exp(-\Theta_E/T)] \tag{5-272}$$

根据式(5-229),晶体的内能可表示为

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$$

将式(5-272)代入上式得

$$U = \frac{3}{2}Nk\Theta_E + \frac{3Nk\Theta_E}{\exp(\Theta_E/T)-1}$$

$$= \frac{3}{2}Nh\nu_E + \frac{3Nh\nu_E}{\exp(h\nu_E/kT)-1} \tag{5-273}$$

式中 $\frac{3}{2}Nh\nu_E$ 是晶体的零点振动能。

5.9.1.4　Einstein 晶体的热容公式

根据热容的定义有

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$$

将式(5-273)代入,Θ_E 与晶体的特征振动频率有关,而与温度无关,对 T 微分时可视作常数。因此

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{3Nk\Theta_E}{\exp(\Theta_E/T)-1}\right]$$

$$= 3Nk\Theta_E\frac{\partial[\exp(\Theta_E/T)-1]^{-1}}{\partial[\exp(\Theta_E/T)-1]}\cdot\frac{\partial[\exp(\Theta_E/T)-1]}{\partial\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}\cdot\frac{\partial\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\partial T}$$

$$= 3Nk\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\left\{\frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T)-1]^2}\right\} \tag{5-274}$$

将式中的 N 换成 N_A，就得到晶体的摩尔热容

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3R\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\left\{\frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T)-1]^2}\right\} \tag{5-275}$$

式(5-275)就是 Einstein 晶体的摩尔热容公式，它能很好地解释晶体热容与温度关系的实验事实。

应用数学公式

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots$$

可将式(5-275)写成

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3R\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\left[\frac{1+\frac{\Theta_E}{T}+\frac{\Theta_E^2}{2T^2}+\frac{\Theta_E^3}{6T^3}+\cdots}{\left(\frac{\Theta_E}{T}+\frac{\Theta_E^2}{2T^2}+\frac{\Theta_E^3}{6T^3}+\cdots\right)^2}\right] \tag{5-276}$$

当温度足够高时，$\frac{\Theta_E}{T}\ll 1$，式中分子除1以外的各项均可忽略掉，分母中除 $\frac{\Theta_E}{T}$ 以外的各项也均可忽略掉，则式(5-276)变为

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3R\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\left[\frac{1}{\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2}\right] = 3R \approx 25.10\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

这就得到 Dulong-Petit 定律。

在 $T\to 0$ 时，$\frac{\Theta_E}{T}\to\infty$，式(5-275)可写成

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3R\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T)]^2} = 3R\frac{\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2}{\exp(\Theta_E/T)}$$

式中分母指数项递增比分子快，故 $\lim\limits_{T\to 0}C_{V,\mathrm{m}}=0$，这就解释了实验事实。

图5-10表示晶体热容 $C_{V,\mathrm{m}}$ 随 $\frac{T}{\Theta_E}$ 变化的情况。图中实线是根据式(5-275)画出的理论热容曲线。由图可知，在低温和高温的极限情况下，实验结果和上述分析是一致的。这说明 Einstein 晶体模型基本上反映了晶体热运动的情况。但是在数值上还有不大的偏差，在低温时理论值比实验值低。后来 Debye 对 Einstein 假设进行了修正。

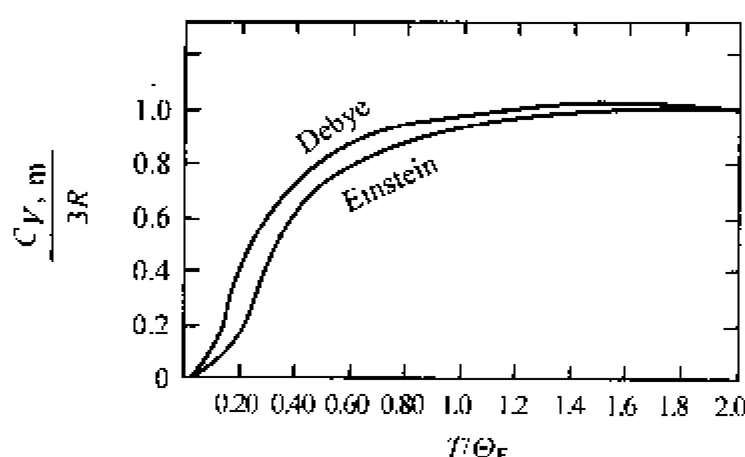


图 5 10　晶体的热容曲线

5.9.2　Debye 晶体模型

5.9.2.1　基本假设

Debye 认为,由于原子间的相互作用,原子的振动情况是复杂的,不能用一个单一的振动频率来代表。晶体中 $3N$ 个彼此独立的一维谐振子的振动频率是不相同的。它们的基本频率按一定的方式分布在 0 到某一极大值 ν_D 之间,ν_D 称为晶体的 **Debye 频率**,$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$ 称为晶体的 Debye 温度。$3N$ 个一维谐振子在 $0 \to \nu_D$ 频率范围内的分布函数为 $n(\nu)$。

进一步把 $3N$ 个在 $\nu = 0 \sim \nu_D$ 范围内的一维谐振子的振动看成 $3N$ 个分布在 $\nu = 0 \sim \nu_D$ 频率区间内的波动,并把晶体当作连续介质。因此,每一个一维谐振子的振动相当于连续介质中的一个驻波。根据驻波条件,可以求出分布在频率区间 $\nu \to \nu + d\nu$ 内的驻波数。也就是在 $\nu \to \nu + d\nu$ 范围内一维谐振子的数目为

$$n(\nu)d\nu = 9N \frac{\nu^2}{\nu_D^3} d\nu \tag{5-277}$$

一维谐振子的分布函数 $n(\nu)$ 应满足下列条件

$$\int_0^{\nu_D} n(\nu)d\nu = \int_0^{\nu_D} 9N \frac{\nu^2}{\nu_D^3} d\nu = 3N \tag{5-278}$$

5.9.2.2　Debye 晶体的内能

晶体的正则配分函数仍为式(5-271),式中 ν_i 是在 $0 \sim \nu_D$ 范围内。将式(5-271)取对数后得

$$\ln Z = \ln\left[\prod_{i=1}^{3N} \frac{\exp(-h\nu_i/2kT)}{1-\exp(-h\nu_i/kT)}\right]$$

$$= \sum_{i=1}^{3N}\left\{\left(-\frac{h\nu_i}{2kT}\right) - \ln[1-\exp(-h\nu_i/kT)]\right\} \tag{5-279}$$

式中的求和号表示对 $3N$ 个一维谐振子求和。一维谐振子的频率在$0\sim\nu_D$范围内是连续分布的。分布函数为 $n(\nu)$，在 $\nu\sim\nu+d\nu$ 频率间隔内，一维谐振子的数目为 $n(\nu)d\nu$，对式(5－279)求和内的贡献为

$$\left\{-\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) - \ln[1-\exp(-h\nu/kT)]\right\} n(\nu)d\nu$$

对 $3N$ 个一维谐振子求和，可用积分$\int_0^{\nu_D} n(\nu)d\nu$ 代替，则式(5－279) 可写成

$$\ln Z = \int_{\nu}^{\nu_D}\left\{-\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) - \ln[1-\exp(-h\nu/kT)]\right\} n(\nu)d\nu \tag{5-280}$$

将式(5－278)代入式(5－280)得

$$\ln Z = -\frac{9N}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\left\{\frac{h\nu}{2kT} + \ln[1-\exp(-h\nu/kT)]\right\}\nu^2 d\nu \tag{5-281}$$

晶体的内能为

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$$

将式(5－281)代入得

$$U = \frac{9NkT}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\left[\frac{\frac{h\nu}{kT}}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1} + \frac{h\nu}{2kT}\right]\nu^2 d\nu \tag{5-282}$$

令 $\Theta \equiv \frac{h\nu}{k}$，$\nu = \frac{kT}{h}\left(\frac{\Theta}{T}\right)$，$d\nu = \frac{kT}{h}d\left(\frac{\Theta}{T}\right)$，$\Theta_D \equiv \frac{h\nu_D}{k}$，称为晶体的 Debye 特征温度。当 ν 的变化范围为 $0\sim\nu_D$ 时，$\frac{\Theta}{T}$的变化范围为 $0\sim\frac{\Theta_D}{T}$，则式(5－282)可表示为

$$U = \frac{9NkT}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\frac{h\nu}{2kT}\nu^2 d\nu + \frac{9NkT}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\nu^2 d\nu$$

$$= \frac{9Nk\Theta_D}{8} + \frac{9NkT}{\nu_D^3}\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{\nu^3}{e^{\frac{\Theta}{T}}-1}d\left(\frac{\Theta}{T}\right)$$

$$= \frac{9Nk\Theta_D}{8} + \frac{9NkT}{\nu_D^3}\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{\left(\frac{kT}{h}\right)^3\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3}{e^{\frac{\Theta}{T}}-1}d\left(\frac{\Theta}{T}\right)$$

$$= \frac{9Nk\Theta_D}{8} + 9NkT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} d\left(\frac{\Theta}{T}\right) \tag{5-283}$$

定义

$$D \equiv 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} d\left(\frac{\Theta}{T}\right) \tag{5-283A}$$

D 称为 Debye 函数。则式(5-283)可表示为

$$U = \frac{9Nk\Theta_D}{8} + 3NkTD$$

晶体的摩尔内能为

$$U_m = \frac{9R\Theta_D}{8} + 3RTD \tag{5-284}$$

5.9.2.3 晶体的热容公式

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$$

将式(5-284)代入,并注意 Θ_D 是物质的特性常数,与温度 T 无关,则

$$C_{V,m} = 3RD + 3RT\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_V \tag{5-285}$$

将式(5-283a)对 T 偏微分得

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_V = \frac{9T^2}{\Theta_D^3}\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} d\left(\frac{\Theta}{T}\right) + 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} d\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right)$$

$$= \frac{9T^2}{\Theta_D^3}\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} d\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}\left(\frac{\Theta}{T^2}\right) dT\right)$$

$$= \frac{3D}{T} - 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{\Theta_D^4/T^5}{\exp(\Theta_D/T) - 1}$$

$$= \frac{3D}{T} - \frac{3\Theta_D/T^2}{\exp(\Theta_D/T) - 1} \tag{5-286}$$

将式(5-286)代入式(5-285)得

$$C_{V,m} = 3R\left[4D - \frac{3\Theta_D/T}{\exp(\Theta_D/T) - 1}\right] \tag{5-287}$$

式(5－287)就是 Debey 晶体热容公式。

当温度 T 很高时，$\Theta_D/T \ll 1$

$$e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1 \approx 1 + \frac{\Theta_D}{T} - 1 = \frac{\Theta_D}{T} \tag{5-288}$$

D 的定义式可表示为

$$D = 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 d\left(\frac{\Theta}{T}\right) = 1 \tag{5-289}$$

将式(5－288)和式(5－289)代入式(5－287)得

$$C_{V,m} = 3R$$

这就是 Dulong-Petit 定律。

在低温极限情况下，$T \to 0$，$\frac{\Theta_D}{T} \to \infty$。

$$\lim_{T\to 0} = 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int^{\infty} \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} d\left(\frac{\Theta}{T}\right)$$

$$= 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \left(\frac{\pi^4}{15}\right) = \frac{\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \tag{5-290}$$

将式(5－290)代入式(5－287)得

$$C_{V,m} = 12RD$$

$$= \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

$$= 233.784R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \tag{5-291}$$

式(5－291)就是著名的 Debye T^3 公式，可用于计算物质在极低温下的摩尔热容。

根据式(5－287)，作 $C_{V,m}$ 对 $\frac{T}{\Theta_D}$ 图，得到图 5－10 中所示的 Debye 热容曲线，与实验结果能很好地一致。它很好地解释了在 $T \to 0$ 时，$C_{V,m}$ 趋于零的实验现象。

Debye 晶体模型也有它的缺陷，进一步修正 Debye 模型的关键在于以点阵结构模型来取代连续介质模型。

习　题

5－1　已知三维平动子的能级公式为

$$\varepsilon_t = \frac{2h}{8mV^{\frac{2}{3}}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

若令 $K^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$,试问当 K 等于3和6时,能级的简并度 g_t 各为多少?在 K 等于3和6的能级范围内($\varepsilon_3 \leqslant \varepsilon_t \leqslant \varepsilon_6$),共有多少个平动运动状态?

〔答案:3,3,74〕

5-2　设有一粒子体系由三个一维谐振子组成,体系的能量为 $\frac{15}{2}h\nu$,三个谐振子分别绕定点 a、b、c 振动。求各种分布类型的微观状态数和各种分布出现的概率。

5-3　设有一个圆柱形铁皮箱,体积为

$$V_0 = \pi R^2 L = 1000\text{cm}^3$$

铁皮面积为 $S=2\pi R^2+2\pi RL$。试问当铁皮面积为最小时,圆柱半径 R 和高 L 之间有何关系?并计算至少需要消耗多大面积的铁皮?

〔答案:$L=2R$,554cm^2〕

5-4　当孤立体系的熵增加 $\frac{1}{10}\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}$ 时,体系的微观状态数要增长多少倍?

〔答案:$\exp(3.02\times10^{22})$〕

5-5　假设某个分子所允许的能级为 $0,\varepsilon,2\varepsilon,3\varepsilon$,能级是非简并的。试问由6个这样可别粒子组成的体系,当体系的总能量为 3ε 时,共有多少种分布类型?每种分布类型的概率是多少?

5-6　在第5题中,若第0能级和 ε 能级是非简并的,而 2ε 和 3ε 能级的简并度为6和10,则情况又如何?

5-7　有三个穿黄色,两个穿灰色,一个穿蓝色制服的人一起列队。(1)试问有多少种队型?(2)现设穿黄色制服的人,有三种徽章可任取一种佩带,穿灰色的有两种徽章,而穿蓝色的可有四种徽章,试问有多少种队型?

〔答案:60,25 920〕

5-8　在公园的猴舍中陈列着三个金丝猴和两个长臂猿。金丝猴有红、绿两种帽子,可任戴一种,而长臂猿可在黄、灰、黑三种帽子中任选戴一种。试问陈列时可出现几种不同的情况,并列出求算公式。

〔答案:24〕

5-9　设由一极大数目的三维平动子组成的粒子体系,运动于边长为 a 的立方容器中。体系体积、粒子质量和温度有关系

$$\frac{h^2}{8ma^2} = 0.1kT$$

试计算 $n_x=1,n_y=2,n_z=3$ 能级和 $n_x=n_y=n_z=1$ 能级上的粒子分布数的比值。

〔答案:2.0〕

5-10　HCl分子的振动能级间隔是 5.94×10^{-20}J,计算在25℃时,某一能级与其较低一能级上分子数的比值。对于 I_2 分子,振动能级间隔是 0.43×10^{-20}J,请作同样的计算。

〔答案:5.36×10^{-7},0.35〕

5-11　分子X的两个能级是 $\varepsilon_1=6.1\times10^{-21}$J,$\varepsilon_2=8.4\times10^{-21}$J,相应的简并度是 $g_1=3$,$g_2=5$。(1)当温度为300K时,(2)当温度为3000K时,求由分子X组成的体系中两个能级上的

粒子数之比。

〔答案：(1)1.05，(2)0.634〕

5－12 某一分子的第一电子激发态比基态的能量高 400kJ·mol^{-1}。试问在什么温度下，第一电子激发态上的分子数占总分子数的 10%？

〔答案：22 000K〕

5－13 在 1 000K 下，HBr 分子在 $\nu=2, J=5$，电子在基态时分子数目与在 $\nu=1, J=2$，电子在基态时分子数目之比为多少？已知对 HBr 分子，$\Theta_v=3\ 700$K，$\Theta_r=12.1$K。

〔答案：0.040 7〕

5－14 氢原子的 $n=1$ 与 $n=2$ 的电子轨道能量分别为 27 420 与 109 678cm^{-1}。试求在 (1)25℃，(2)2 000℃时这两个能级上的相对粒子数为多少？

〔答案：(1)1.63×10^{-172}，(2)9.8×10^{-23}〕

5－15 一个分子有单态和三重态两种状态。单态(singlet)能量比三重态(triplet)高 4.11×10^{-21}J·分子$^{-1}$，其简并度分别为 $g_{e,0}=3$，$g_{e,1}=1$。(1)求此两种状态的电子配分函数；(2)在 298.15K 时，三重态与单态上的分子数之比为多少？

〔答案：(1)3.368 1；(2)0.122 7〕

5－16 对近独立非定域粒子体系，请证明未定乘子 α 与分子化学势 μ 有如下关系

$$\alpha=\frac{\mu}{kT}$$

5－17 根据 Stirling 公式，$\ln N!=N\ln N-N$，证明 Boltzmann 分布的微观状态数公式为

$$\ln t_m=\ln(q^N e^{\frac{U}{kT}})\quad(\text{定域粒子体系})$$

$$\ln t_m=\ln(\frac{1}{N!}q^N e^{\frac{U}{kT}})\quad(\text{非定域粒子体系})$$

式中

$$q=\sum_j g_j\exp(-\varepsilon_j/kT)\quad U=\sum_j n_j\varepsilon_j$$

5－18 双原子分子的简谐振动频率为 ν，试求由 N 个双原子分子组成的气体，在温度为 T 时，处于最低振动能级上的分子数。

5－19 试求由 N 个一维谐振子组成的体系中，能量大于、等于 ε_v 的谐振子数目。

〔答案：$N=e^{\frac{vh\nu}{kT}}$〕

5－20 证明由 N 个近独立非定域粒子组成的体系的恒压热容统计表达式为

$$C_p=\frac{Nk}{T^2}\left(\frac{\partial^2\ln q}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)^2}\right)_p$$

式中 q 是一个非定域粒子的配分函数。

5－21 计算在 298.15K 时，1cm^3 容器中：(1)H_2 分子，(2)CH_4 分子，(3)C_8H_{18}分子的平动配分函数 q_t？

〔答案：(1)2.77×10^{24}，(2)6.22×10^{25}，(3)1.18×10^{27}〕

5－22 在 298.15K 时，分别计算$^{14}N_2$，$^{14}N^{15}N$ 分子的转动配分函数 q_r。已知这两种分子的

核间距均为 0.109 5μm。

〔答案:51.59,106.74〕

5-23　HCN 气体的转动光谱呈现在远红外区,其中一部分为 2.96,5.92,8.87,11.83cm^{-1},(1)试求 300K 时,该分子的转动配分函数。(2)试求转动对摩尔恒容热容的贡献是多少。

〔答案:(1)141,(2)R〕

5-24　试求 Cl_2 的(1)转动能,(2)振动能对其配分函数有可观贡献(即第一激发态能量等于 kT)时的温度。已知两原子间核距离 $r=1.987\times10^{-10}$m,振动频率 $\tilde{\nu}=564.9$cm^{-1}。

〔答案:(1)0.691K,(2)813K〕

5-25　试求 1 000K 时气态 I 原子的电子配分函数。已知气态 I 原子的 $g_{e,0}=2$,$g_{e,1}=2$,第一激发态能量比基态能量高 7603cm^{-1}。

〔答案:2.7023〕

5-26　Si(气)在 5 000K 有下列数据:

能级	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^1D_2$	$^1S_0$
简并度	1	3	5	5	1
ϵ_j/kT	0.0	0.022	0.064	1.812	4.430

试求 5 000K 时(1)Si(气)的电子配分函数,(2)在$^1D_2$ 能级上最可几的原子分布分数。

〔答案:(1)9.45,(2)0.086〕

5-27　在 298.15K 和 10^5Pa 下,1mol 氧气在体积为 V 的容器中。(1)求氧分子的平动配分函数 q_t 值;(2)氧分子核间距 $r=1.207\times10^{-10}$m,计算 q_r 值;(3)电子基态 $g_{e,0}=3$,在 298.15K 时,可忽略电子激发态和振动激发态,计算 q_e 值;(4)求 298.15K 时的标准摩尔熵。

〔答案:(1)4.3×10^{30},(2)71.6,(3)3,(4)205.14J·K^{-1}·mol^{-1}〕

5-28　现有在 T 下的一种单原子分子气体,分子的质量为 m。请按下列状况分别写出分子的配分函数。(1)1cm^3 气体;(2)10^5Pa 下的 1mol 气体;(3)压力为 p,分子数为 N 的气体。

5-29　$^{35}Cl_2$ 的振动频率是 1.66×10^{13}s^{-1},计算振动特征温度 Θ_v。当振动量子数为 0,1,2,温度 T 为 3 000K 时,作图表示各振动能级上的分子数随振动量子数 ν 的变化。

〔答案:796.8K〕

5-30　在 298.15K 时,F_2 分子的转动惯量 $I=32.5\times10^{-40}$g·cm^2。求 F_2 分子的转动配分函数和 F_2 的摩尔转动熵。

〔答案:120.3,48.14J·K^{-1}·mol^{-1}〕

5-31　$^{127}I_2$ 分子间平衡距离为 2.66×10^{-10}m,计算(1)转动惯量 I;(2)转动特征温度 Θ_r;(3)300K 时的转动配分函数;(4)300K 时的转动摩尔熵。

〔答案:(1)745.4×10^{-40}g·cm^2;(2)0.054K;(3)2 777.8;(4)74.24J·K^{-1}·mol^{-1}〕

5-32　原子气体 H、N、C 在 25℃ 和 10^5Pa 下的摩尔熵分别为多少?已知电子基态简并度分别为:$g_{e,0}(\mathrm{H})=2$,$g_{e,0}(\mathrm{N})=4$,$g_{e,0}(\mathrm{C})=5$。

〔答案:114.61,153.18,153.12J·K^{-1}·mol^{-1}〕

5-33　已知 CO_2 分子的四个简正振动频率分别为 $\tilde{\nu}_1=1\ 337$cm^{-1},$\tilde{\nu}_2=667$cm^{-1},

$\tilde{\nu}_3 = 667\text{cm}^{-1}$，$\tilde{\nu}_4 = 2\ 349\text{cm}^{-1}$。试求 CO_2 气体在 298.15 时的标准摩尔振动熵。

〔答案：$3.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

5－34 下表给出对应于一个运动自由度的配分函数因子：

对应于一个运动自由度的配分函数因子	数量级	温度依赖关系
平动 f_t	$10^8 \sim 10^9$	$T^{\frac{1}{2}}$
转动 f_r	$10^1 \sim 10^2$	$T^{\frac{1}{2}}$
振动 f_v	$10^0 \sim 10^1$	$T^0 \sim T^1$

请设法验证表中的结果。

5－35 H_2O 分子的简正振动频率和在三个主轴方向的转动惯量分别为：$\tilde{\nu} = 3\ 652, 1\ 592, 3\ 756\text{cm}^{-1}$；$I_A = 1.024 \times 10^{-40}$，$I_B = 1.921 \times 10^{-40}$，$I_C = 2.947 \times 10^{-40}\text{g}\cdot\text{cm}^2$。摩尔质量为 $18.02\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$。试求 298.15K 和 10^5Pa 下的摩尔平动熵、振动熵和转动熵。

〔答案：144.834，3.33×10^{-2}，$43.74\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

5－36 在铅和金刚石中，Pb 原子和 C 原子的基本频率分别为 2×10^{12} 和 $4\times10^{13}\text{s}^{-1}$。试计算它们的 Einstein 特征温度 Θ_E 和 300K 时的振动配分函数。

〔答案：96K，1 920K，30，6.8×10^{-4}〕

5－37 试用统计力学方法证明，对单原子分子理想气体来说，恒压变温过程的熵变值是恒容变温过程熵变值的 5/3 倍。

5－38 N_2 分子在电弧中加热，光谱观察到 N_2 分子振动激发态对基态的相对分子数为

v（振动量子数）	0	1	2	3
$\frac{n_v}{n_0}$（n_0 为基态分子数）	1.00	0.26	0.07	0.018

已知 N_2 分子的振动频率 $\nu = 6.99\times10^{13}\text{s}^{-1}$。

（1）说明气体处于振动能级分布的平衡态。

（2）计算气体的温度。

（3）计算振动能在总能量（平动＋转动＋振动）中所占的百分数（取分子基态为能量零点）。

〔答案：2 490K；15.9%〕

参考文献

范安辅. 1984. 统计力学的系综变换. 大学物理，11：13
范安辅. 1984. 统计力学的系综变换. 大学物理，11：13
冯端，冯步云. 1991. 熵与信息——麦克斯韦妖的启示. 现代物理知识，4：13；5：7；6：13
伏义路，许树谦，邱联雄. 1984. 化学热力学与统计热力学基础. 上海：上海科学技术出版社
傅献彩，沈文霞，姚天扬. 1994. 平衡态统计热力学. 北京：高等教育出版社
高执棣. 1986. 独立粒子体系热力学定律的统计实质. 物理化学教学文集，北京：高等教育出版社
顾世有. 1982. 麦克斯韦分布适用的范围. 大学物理，9：4
黄建兵. 1981. 微乳状液相平衡的统计力学. 哈尔滨电工学院院报，3：102

蒋子铎.1980.麦克斯韦尔分布和玻兹曼H定理.化学通报,5:301
李景德.1982.聚合度的统计理论.中山大学学报(自然),4:50
妹尾学.1981.统计力学与热力学的联系点——关于系综.现代化学译从,4:82
沈慧君.1986.麦克斯韦是怎样推导速度分布的?.物理.5:323
史密斯 N O著.1989.基础统计力学解题方法.鲍银堂译.北京:高等教育出版社
苏文煅.1982.电极过程统计力学理论——氢在铂电极上的等温吸附.厦门大学学报(自然),4:457
苏文煅.1988.化学统计.厦门:福建科学技术出版社
苏文煅.1997.系综原理.厦门:厦门大学出版社
唐有琪.1979.统计力学及其在物理化学中的应用.北京:科学出版社
汪志诚.1997.热力学.统计物理.第二版.北京:高等教育出版社
魏淦.1987.统计热力学的系综变换.大学物理,8:15
吴敢.1989.麦克斯韦速度分布定律几种证明方法的比较.大学物理,12:9
吴瑞贤.1982.推导麦克斯韦速度分布率的简单方法.大学物理,9:7
新疆科协.1988.熵与交叉学科.北京:气象出版社
张奎.1985.近独立粒子系统统计的统一推导.4:8
张留成.1982.聚合物溶液统计热力学理论的进展.河北工学院院报,1:71
钟金城.1989.玻尔兹曼关系式的一个例证.教材通讯,2:39
Gasser R P H, Richards W G 著.熵与能级.曾实译.1981.北京:人民教育出版社
Lie G C. 1981. Boltzmann Distribution and Boltzmann's Hypothesis J. Chem. Educ., 58:603
McClelland B J 著.统计热力学.龚少明译.1980.上海:上海科学技术出版社
Nash L K. 1982. On the Boltzmann Distribution Law. J. Chem. Edu., 59:824
Nelson P G. 1994. Statistical mechanical interpretation of entropy. J. Chem. Educ., 71:103

第 6 章　混合物和溶液

混合物和溶液都是一种多组分均相体系。“混合物”一词用来描述含多于一种物质的气态、液态或固态均相体系，体系中所有这些物质(A、B、C…)都以同等对待，不分彼此的方法来处理。“溶液”一词用来描述含多于一种物质的液态或固态均相体系，但为了研究方便起见，将体系中的一种(或几种)物质称为溶剂(solvent)，而将其余物质称为溶质(solutes)，对溶剂和溶质在处理方法上是不同的。在体系的温度和压力下，混合物中的各种物质彼此能以任何比例互溶；而溶液则不同，溶质在溶剂中具有一定溶解度。往往将溶液中相对含量较少的物质当作溶质。根据溶质是否电解质，溶液又可分为非电解质溶液和电解质溶液。

本章将研究溶液的热力学性质，溶液的 T、p 及组成之间的定量关系；研究溶液形成过程热力学函数的变化。为相平衡，溶液化学反应及化学平衡建立理论基础。

本章研究的方法是首先引入偏摩尔量，实验上能测出某些偏摩尔量，就能得到整个多组分体系的热力学性质。其次人为地规定标准态得到各组分化学势的表达式，一切问题就迎刃而解了。我们将先学习稀溶液的两个经验定律，抽象出理想液体混合物的概念、理想稀溶液的性质，并以此为参考态，研究非理想液体混合物和溶液的性质。

6.1　组成表示法

6.1.1　摩尔分数 x

混合物中物质的组成用摩尔分数来表示。摩尔分数也称为物质的量分数，是一个无量纲的量。混合物中物质 B 的摩尔分数 x_B 的定义为物质 B 的物质的量 n_B 与混合物的物质的量 $n=\sum_B n_B$ 之比

$$x_B \equiv n_B/\sum_B n_B \tag{6-1}$$

例如，某混合物由 A 和 B 两种物质构成，其中含 n_A 的 A 和 n_B 的 B，则 $n=n_A+n_B$，物质 A 和物质 B 的摩尔分数分别为

$$x_A=\frac{n_A}{n_A+n_B}\quad x_B=\frac{n_B}{n_A+n_B}$$

显然,$x_A+x_B=1$,写成一般形式为 $\sum_B x_B=1$,即混合物中所有物质的摩尔分数之和总是等于 1。因此,如果混合物中含有 N 种物质,则有 N 个物质的量 n_B(即 $n_A, n_B, \cdots, n_N$)可以独立地变动,而只有$(N-1)$个摩尔分数 x_B(即 $x_A, x_B, \cdots, x_{N-1}$)可以独立地变动。物质的量 n 是广度性质,而摩尔分数 x 是强度性质。

6.1.2 质量摩尔浓度 m

溶液中溶质的组成通常不用摩尔分数表示,而用质量摩尔浓度表示。溶剂 A 中溶质 B 的质量摩尔浓度 m_B 的定义为溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量

$$m_B \equiv n_B / n_A M_A \tag{6-2}$$

式中 n_A 是溶剂 A 的物质的量,M_A 是溶剂 A 的摩尔质量。质量摩尔浓度的 SI 单位是 $mol \cdot kg^{-1}$。

溶质 B 的摩尔分数 x_B 与 m_B 的关系为

$$x_B = M_A m_B / (1 + M_A \sum_B m_B) \quad 或 \quad m_B = x_B / (1 - \sum_{B \neq A} x_B) M_A$$

在极稀溶液中,$\sum_B m_B \to 0$,$\sum_{B \neq A} x_B \ll 1$,所以 $x_B = m_B M_A$。用质量摩尔浓度表示溶液组成的优点在于,可以用准确称量的方法来配制一定组成的溶液。

6.1.3 物质的量浓度 c

混合物和溶液的组成有时也用物质的量浓度(简称为浓度,过去称为体积摩尔浓度 molarity)表示。物质 B 或溶质 B 的物质的量浓度 c_B(也用符号[B]表示)的定义为物质 B 或溶质 B 的物质的量 n_B 除以混合物或溶液的体积 V

$$c_B \equiv n_B / V \tag{6-3}$$

物质的量浓度的 SI 单位是摩尔每立方米($mol \cdot m^{-3}$)或摩尔每升($mol \cdot L^{-1}$)或摩尔每立方分米($mol \cdot dm^{-3}$),$1 mol \cdot L^{-1} = 1 mol \cdot dm^{-3} = 10^3 mol \cdot m^{-3}$。

x_B 与 c_B 的关系为(对二组分体系来说)

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho + c_B (M_A - M_B)}$$

式中 M_A 和 M_B 分别为溶剂 A(或物质 A)和溶质 B(或物质 B)的摩尔质量,ρ 为混合物或溶液的密度。

对于极稀溶液,ρ 接近于纯溶剂的密度 ρ_A,而且 $c_B(M_A - M_B) \ll \rho$,因此 $x_B = c_B M_A / \rho$。

由于体积与温度有关,所以物质的量浓度随温度而变,但摩尔分数和质量摩尔浓度与温度无关。

6.1.4　物质 B 的质量分数 W_B

$$W_B = \frac{m_B}{\sum_B m_B} \tag{6-4}$$

6.2　偏摩尔量

6.2.1　偏摩尔量的定义及物理意义

假定某多组分均相体系由物质 A、B、C、…在恒温 T 和恒压 p 下混合而成，其中各物质的物质的量分别为 n_A、n_B、n_C、…，则在 T 和 p 下未混合前各物质的体积之总和为

$$V^* = n_A V_{m,A} + n_B V_{m,B} + n_C V_{m,C} + \cdots$$

式中 V_m 为各物质在 T 和 p 下的纯态摩尔体积。混合后构成混合物或溶液，人们发现体系的体积 V 在相同的 T 和 p 下通常并不等于 V^*。这是因为混合物或溶液中各物质的分子间作用力不同于纯态中分子间作用力。例如，100cm^3 乙醇和 100cm^3 水在 25℃ 和 10^5Pa 下不等于 200cm^3，大约等于 190cm^3。除质量外，类似情况也存在于体系的其他广度性质中，例如，U、H、S、A 和 G。这就是说，除质量外，多组分均相体系的任一广度性质在相同的 T 和 p 下通常并不等于构成该体系前各物质的相应广度性质的总和。

对于多组分均相体系的任一广度性质 X，我们可以选取 T、p 和 $n_A, n_B, n_C\cdots$ 作为独立变数，例如，$V = V(T, p, n_A, n_B, n_C\cdots)$。任一广度性质 X 的全微分式为

$$\begin{aligned} dX &= \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j\neq B}} dn_B \\ &= \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_B X_B dn_B \end{aligned} \tag{6-5a}$$

或在恒温恒压下

$$dX_m = \sum_B X_B dx_B \tag{6-5b}$$

式中的偏导数 $\left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j\neq B}}$ 称为多组分均相体系中物质 B 的偏摩尔量，用符号 X_B 表示。

$$X_B \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j\neq B}} \tag{6-6}$$

式(6-6)是偏摩尔量的定义式，其物理意义是在 T、p 和除物质 B 以外的其余物质的物质的量 $n_{j\neq B}$ 都保持不变的条件下，当 dn_B 的物质 B 加入体系时，体系的任一

广度性质改变了 dX。纯物质的任一广度性质 $X^* = nX_m(T,p)$，这里上标"＊"表示纯态，下标"m"表示摩尔量，因此

$$\left(\frac{\partial X^*}{\partial n}\right)_{T,p} = X_m$$

即纯物质的偏摩尔量就是其摩尔量，$X_B = X_{m,B}$，$X_{m,B}$也用符号 X_B^* 表示。但是多组分均相体系中的物质 B 的偏摩尔量 X_B 通常不等于纯物质 B 的摩尔量 X_B^*，即 $X_B \neq X_B^*$。我们只能根据 X_B 的定义式(6-6)来理解它的含义，其他理解都是不够全面和确切的。在过去的书籍中，偏摩尔量的符号上加了一条横线，即 $\overline{X}_B$，为了避免与平均量相混淆，现在将它取消掉。对于混合理想气体来说

$$V = nRT/p = (n_A + n_B + n_C + \cdots)RT/p$$

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j\neq B}} = RT/p = V_B^*$$

上面结果不适用于非理想气体混合物。

偏摩尔量 X_B 是整个多组分体系的强度性质，是 $T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k$ 的函数，是一个状态函数，相应有下列函数关系

$$X_B = X_B(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k) \tag{6-7}$$

或

$$X_B = X_B(T,p,x_1,x_2,\cdots,x_{k-1}) \tag{6-8}$$

式(6-8)中没有 x_k 是因为 $x_k = 1 - \sum_{B=1}^{k-1} x_B$，不是独立变量。

体系的强度性质(例如 T,p)没有相应的偏摩尔量，而体系的广度性质均有相应的偏摩尔量。例如

偏摩尔体积 $V_B \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j\neq B}}$

偏摩尔内能 $U_B \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j\neq B}}$

偏摩尔焓 $H_B \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j\neq B}}$

偏摩尔熵 $S_B \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j\neq B}}$

偏摩尔亥姆霍兹自由能 $A_B \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j\neq B}}$

偏摩尔吉布斯自由能 $G_B \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j\neq B}}$

$$\text{偏摩尔恒压热容}\quad C_{p,\mathrm{B}} \equiv \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_\mathrm{B}}\right)_{T,p,n_{j\neq\mathrm{B}}}$$

必须指出，偏摩尔吉布斯自由能就等于化学势，其他偏摩尔量都不等于化学势。因为我们在定义偏摩尔量时，T，p 和 $n_{j\neq\mathrm{B}}$保持不变，而 $\mu_\mathrm{B} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_\mathrm{B}}\right)_{S,V,n_{j\neq\mathrm{B}}}$ 中 S、V、$n_{j\neq\mathrm{B}}$保持不变，两者的固定变数不同，所以是有区别的。

6.2.2 偏摩尔量与摩尔量之比较

摩尔量是指 1mol 纯物质的性质。偏摩尔量 X_B 是指 1mol 物质 B 在一定温度、压力下对一定浓度的均相多组分体系某个容量性质 X 的贡献。两者都是强度性质，均依赖于物质的特性、T、p，但偏摩尔量还决定于多组分体系的组成。多组分体系中某组分的偏摩尔量不等于该纯组分的摩尔量。但对于纯物质，偏摩尔量等于摩尔量。摩尔量一定正值，而偏摩尔量在某些例子中可以为负值，例如$MgSO_4$水溶液中 $MgSO_4$ 的偏摩尔体积在溶液的质量摩尔浓度小于 $0.07\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$时为负值。图 6－1 表示在 20℃ 和 10^5Pa 下，含固定量(1kg 或 55.5mol)溶剂水的 $MgSO_4$ 水溶液的体积 V 随溶质 $MgSO_4$ 的物质的量 n 的关系曲线(对于 1kg 溶剂水来说，n_B 在数值上等于溶质 B 的质量摩尔浓度 m_B)。图 6－1 示出 $MgSO_4$ 水溶液的体积在固定 $n(H_2O)$下，开始随 $n(MgSO_4)$的增加而减小，曲线的斜率为负值。这是由于溶质离子与溶剂分子间的互吸作用所造成的。

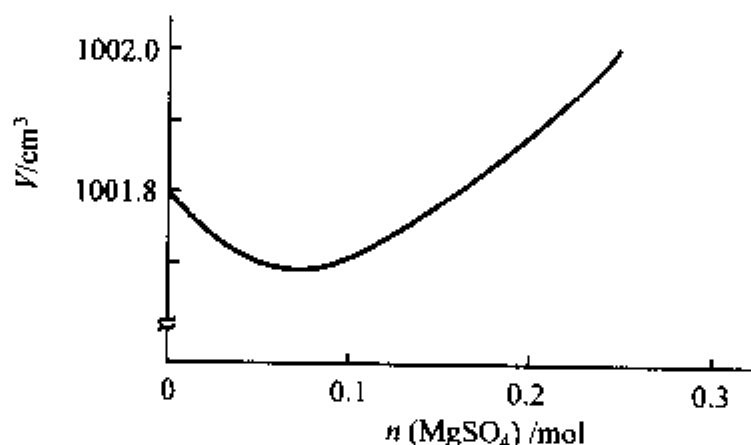


图 6－1　$MgSO_4$ 水溶液的体积与溶液组成的关系

6.2.3 偏摩尔量的集合公式

多组分体系的容量性质 X 与各组分偏摩尔量 X_B 有如下关系式

$$X = \sum_{\mathrm{B}=1}^{k} n_\mathrm{B} X_\mathrm{B} \quad \text{或} \quad X_\mathrm{m} = \sum_{\mathrm{B}=1}^{k} x_\mathrm{B} X_\mathrm{B} \qquad (6-9)$$

称为集合公式。对于一个组分为 1,2,…,k，其物质的量分别为 $n_1, n_2, \cdots, n_k$ 所

组成的均相多组分体系,设在恒温、恒压并保持各物质相对数量不变的条件下,同时向体系加入各组分,这时浓度保持不变,偏摩尔量也不变,将式(6-5)积分,可得

$$\begin{aligned} X = \int_0^X \mathrm{d}X &= \sum_{\mathrm{B}=1}^{k}\int_0^{n_\mathrm{B}} X_\mathrm{B}\mathrm{d}n_\mathrm{B} \\ &= \sum_{\mathrm{B}=1}^{k} X_\mathrm{B}\int_0^{n_\mathrm{B}}\mathrm{d}n_\mathrm{B} \\ &= X_1\int_0^{n_1}\mathrm{d}n_1 + X_2\int_0^{n_2}\mathrm{d}n_2 + \cdots + X_k\int_0^{n_k}\mathrm{d}n_k \\ &= n_1X_1 + n_2X_2 + \cdots + n_kX_k \end{aligned}$$

即式(6-9)。由式可见,在指定 T、p 组成的条件下,体系容量性质 X 等于各组分物质的量 n_B 与相应偏摩尔量 X_B 乘积之和,表明如用偏摩尔量代替摩尔量,在混合时具有加和性。根据式(6-9),相应地有

$$V = \sum_\mathrm{B} n_\mathrm{B}V_\mathrm{B} \quad U = \sum_\mathrm{B} n_\mathrm{B}U_\mathrm{B} \quad H = \sum_\mathrm{B} n_\mathrm{B}H_\mathrm{B} \tag{6-10}$$

$$S = \sum_\mathrm{B} n_\mathrm{B}S_\mathrm{B} \quad A = \sum_\mathrm{B} n_\mathrm{B}A_\mathrm{B} \quad G = \sum_\mathrm{B} n_\mathrm{B}G_\mathrm{B} = \sum_\mathrm{B} n_\mathrm{B}\mu_\mathrm{B} \tag{6-11}$$

6.2.4 同一组分的各种偏摩尔量之间关系

纯物质的广度性质之间的许多热力学关系式也可适用于多组分均相体系。只要用偏摩尔量来代替其中的相应广度性质就可以了。例如:

(1) $G = H - TS$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_\mathrm{B}}\right)_{T,p,n_{j\neq\mathrm{B}}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_\mathrm{B}}\right)_{T,p,n_{j\neq\mathrm{B}}} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_\mathrm{B}}\right)_{T,p,n_{j\neq\mathrm{B}}}$$

$$\mu_\mathrm{B} \equiv G_\mathrm{B} = H_\mathrm{B} - TS_\mathrm{B} \tag{6-12}$$

(2) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_\mathrm{B}}\right)_{T,p,n_{j\neq\mathrm{B}}} = \left[\frac{\partial}{\partial n_\mathrm{B}}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}\right]_{T,p,n_{j\neq\mathrm{B}}} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_\mathrm{B}}\right)_{T,p,n_{j\neq\mathrm{B}}}\right]_{p,n}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_\mathrm{B}}{\partial T}\right)_{p,n} \equiv \left(\frac{\partial G_\mathrm{B}}{\partial T}\right)_{p,n} = -S_\mathrm{B} \tag{6-13}$$

(3) $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_\mathrm{B}}\right)_{T,p,n_{j\neq\mathrm{B}}} = \left[\frac{\partial}{\partial n_\mathrm{B}}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}\right]_{T,p,n_{j\neq\mathrm{B}}} = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_\mathrm{B}}\right)_{T,p,n_{j\neq\mathrm{B}}}\right]_{T,n}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_\mathrm{B}}{\partial p}\right)_{T,n} \equiv \left(\frac{\partial G_\mathrm{B}}{\partial p}\right)_{T,n} = V_\mathrm{B} \tag{6-14}$$

(4) $\left[\frac{\partial(G_B/T)}{\partial T}\right]_{p,n}=\left[\frac{\partial(\mu_B/T)}{\partial T}\right]_{p,n}=-\frac{H_B}{T^2}$ (6-15)

(5) $dG_B=d\mu_B=-S_B dT+V_B dp$ (6-16)

6.2.5 不同组分的同一偏摩尔量之间关系 Gibbs-Duhem 方程

均相多组分体系中各组分的偏摩尔量之间并非完全独立,彼此间有着内在联系。由式(6-9)出发,对该式进行微分

$$dX=\sum_{B=1}^{k}(n_B dX_B+X_B dn_B) \tag{6-17}$$

又因 $X=X(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k)$,写出全微分式,即式(6 5)

$$dX=\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n}dT+\left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n}dp+\sum_{B=1}^{k}X_B dn_B$$

因为是从不同角度考察同一状态的性质在同样条件下的变化,所以结果应该相同,即上两式应该相等,得

$$\sum_{B=1}^{k}n_B dX_B=\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n}dT+\left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n}dp \tag{6-18}$$

式(6-18)称为吉布斯-杜亥姆方程,表达了无限小过程中各组分偏摩尔量变化值之间的关系。它将 k 个偏摩尔量的变化用一个微分方程联系起来,说明在 k 个 X_B 中,只有 $k-1$ 个是独立的,任何一个偏摩尔量的变化,原则上都可通过式(6-18)用另外 $k-1$ 个偏摩尔量的变化计算出来。在恒温恒压条件下,式(6-18)可简化为更常用的式子

$$\sum_{B=1}^{k}n_B dX_B=0 \tag{6-19}$$

或

$$\sum_{B=1}^{k}x_B dX_B=0 \tag{6-20}$$

Gibbs-Duhem 公式在相平衡研究中是一个十分重要的基本公式。此公式也可用于偏摩尔量的测定。由 Gibbs-Duhem 公式可知,多组分均相体系中各物质的某一偏摩尔量之间不是彼此无关的,而是按 Gibbs-Duhem 公式联系在一起的。现在我们将式(6-20)用具体广度性质来表示如下

$$\sum_B x_B dV_B=0 \quad \sum_B x_B dU_B=0 \quad \sum_B x_B dH_B=0$$

$$\sum_B x_B dS_B=0 \quad \sum_B x_B dA_B=0 \quad \sum_B x_B dG_B=0 \quad (T,p\text{ 恒定}) \tag{6-21}$$

对于二组分体系,以体积为例,在恒温恒压条件下应有

$$x_A dV_A+x_B dV_B=0$$

$$dV_A = -\frac{x_B}{x_A}dV_B$$

例如,由物质 A 和 B 构成的某二组分体系,其中 $x_A=0.2$,$x_B=1-x_A=0.8$,则在恒温恒压条件下,加入微量 A 和(或)B 后引起 A 和 B 的偏摩尔体积的变化 dV_A 和 dV_B 之间的依赖关系为

$$dV_A = -\frac{x_B}{x_A}dV_B = -4dV_B$$

6.2.6 偏摩尔量的实验测定

6.2.6.1 截距法

在一定温度 T 和压力 p 下,测定了体系的摩尔量 X_m 及其与$(k-1)$个独立摩尔分数 x_B 的依赖关系(这里 N 是体系中的物种数),利用式(6-9)和(6-5b),可以求出所有偏摩尔量 X_B。我们以二组分体系为例来详细叙述此法。对于二组分体系$\{(1-x_B)A+x_BB\}$来说,应有

$$X_m = (1-x_B)X_A + x_BX_B$$

$$dX_m = X_A dx_A + X_B dx_B = (X_B - X_A)dx_B \qquad (T, p\text{ 恒定})$$

由上列两式解得

$$X_A = X_m - x_B\left(\frac{\partial X_m}{\partial x_B}\right)_{T,p} \tag{6-22}$$

$$X_B = X_m + (1-x_B)\left(\frac{\partial X_m}{\partial x_B}\right)_{T,p} \tag{6-23}$$

因此,给定组成 x_B 的体系中偏摩尔量 X_A 和 X_B,可以从体系的摩尔量 X_m 的实测值和 X_m 对 x_B 的关系曲线的斜率求出。图 6-2 表示 X_m 对 x_B 的关系曲线,在所

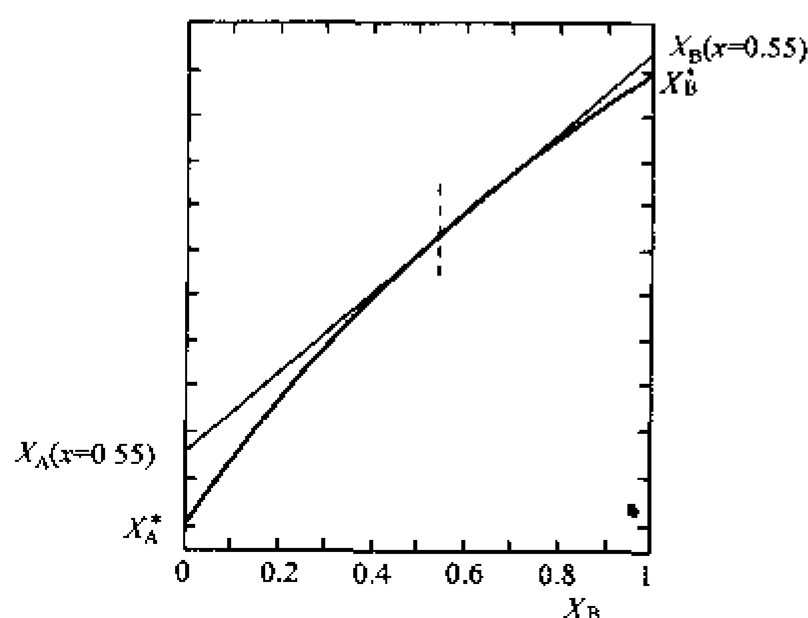


图 6-2　偏摩尔量的测定法之一

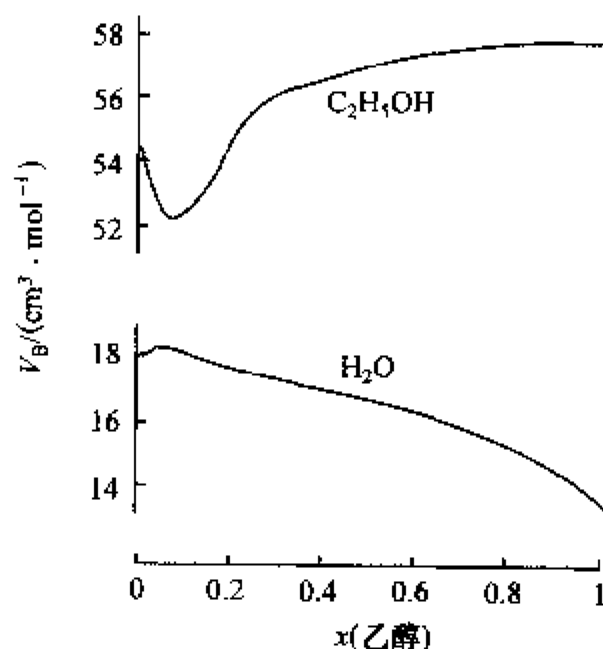


图 6-3　V_B 随 x_B 的变化图

得曲线上相应于给定组成 x'_B 的点上作切线，此切线在 $x_B=0$ 和 1 的截距分别就是此给定组成 x'_B 的体系中物质 A 和 B 的偏摩尔量 X_A 和 X_B。此法的最大缺点是当 X 为不可测量时(例如 H, S, G 等)就不能被应用。此法常用于偏摩尔体积和偏摩尔恒压热容的测定。图6-3表示 V_A 和 V_B 随体系组成的变化图。当 $V(H_2O)$减小时，$V(C_2H_5OH)$增加；反之亦然。这表明 $dV_A = \frac{x_B}{x_A}dV_B$，服从 Gibbs-Duhem 公式。

6.2.6.2 切线法

在恒温恒压且固定 A 数量的条件下，加入不同数量的 B，测定所得混合物的体积 V。以 V 为纵坐标，以 n_B 为横坐标作图，可得一条曲线，在曲线上的一点作切线，按式(6-6)，切线的斜率即为相应浓度下 B 的偏摩尔体积 V_B。再利用式(6-9)，即可求出 V_A。

6.2.6.3 解析式法

例 6-1 25℃、10^5Pa 时，HAc(B)溶于 1kgH_2O(A)中所有溶液的体积 V 与物质的量 n_B 的关系如下

$$V = [1\,002.935 + 51.832(n_B/\text{mol}) + 0.139\,4(n_B/\text{mol})^2]\text{cm}^3$$

试将 HAc 和 H_2O 的偏摩尔体积表示为 n_B 的函数，并求 $n_B=1.000$mol 时 HAc 和 H_2O 的偏摩尔体积。

解

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A} = (51.832 + 0.278\,8n_B/\text{mol})\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

因为 $V = n_A V_A + n_B V_B$，所以

$$\begin{aligned} V_A &= (V - n_B V_B)/n_A = (M_A/m_A)(V - n_B V_B) \\ &= \{(18.015\,2/1\times10^3)[1\,002.935 + 51.832n_B/\text{mol} + 0.139\,4(n_B/\text{mol})^2 \\ &\quad - (n_B/\text{mol})(51.832 + 0.278\,8n_B/\text{mol})]\}\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= [18.068\,1 - 0.002\,51(n_B/\text{mol})^2]\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

当 $n_B=1.000$mol 时

$$V_B = (51.832 + 0.278\,8\times1.000)\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 52.111\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_A = (18.068\,1 - 0.002\,51\times1.000^2)\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 18.065\,6\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

6.3 拉乌尔定律和亨利定律

溶质溶解于溶剂中形成溶液。当液态(或固态)溶液在恒温下引入一个真空容

器中时，溶液中的组分必有一部分进入气相，并最后达到气液平衡。处在平衡态的液相组成与气相分压存在着一定的关系。对于稀溶液，实验发现其关系比较简单，即溶剂遵守拉乌尔定律，溶质遵守亨利定律。

6.3.1 拉乌尔定律

对于恒温下的稀溶液，如果与之成平衡的气相压力不大时，拉乌尔(Raoult F.M.)于1886年总结出一条经验规律，“溶剂中加入非挥发溶质后，溶液中溶剂的蒸气分压等于纯溶剂在同一温度下的饱和蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数”，称为拉乌尔定律。即

$$p_A = p_A^* x_A \tag{6-24}$$

若溶液中仅有溶剂A和溶质B，由于 $x_A + x_B = 1$，则有

$$p_A^* - p_A = p_A^* x_B \qquad (x_A \to 1) \tag{6-25}$$

即溶剂的蒸气压下降($p_A^* - p_A$)等于同温度下纯溶剂的饱和蒸气压 p_A^* 与溶液中溶质分数 x_B 的乘积。

6.3.2 亨利定律

亨利(Henry W.)于1803年总结出，“稀溶液在一定温度和平衡状态下，气体在液体中的溶解度与该气体的平衡分压成正比。”即

$$p_B = K_{x,B} x_B \qquad (x_B \to 0) \tag{6-26}$$

此称为亨利定律。式中比例常数 $K_{x,B}$ 称为亨利常数，它的大小决定于温度、溶剂及溶质的本性。溶质浓度标度不同，亨利常数也不相同。

在稀溶液中，二组分体系的溶质的摩尔分数 x_B、质量摩尔浓度 m_B 和物质的量浓度 C_B 间存在下列关系

$$x_B = M_A m_B = (M_A/\rho) C_B \tag{6-27}$$

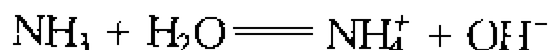
因此，亨利定律可表示为

$$p_B = K_{x,B} x_B = K_{m,B} m_B = K_{c,B} C_B \tag{6-28}$$

式中

$$K_{x,B} = (1/M_A) K_{m,B} = (\rho/M_A) K_{c,B} \tag{6-29}$$

必须指出，只有溶质的分子形态在气相和溶液中相同时，亨利定律才可适用。如果溶质分子在溶液中发生聚合、解离或与溶剂形成化合物时，可认为发生了化学反应，应由化学平衡规律来解决，而对于在溶液中未发生聚合、解离等的部分可应用亨利定律。例如 NH_3 溶解于水中有下列反应



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

在使用 $p_{NH_3} = K_{x,NH_3} x_{NH_3}$ 时，x_{NH_3} 应该是游离的 NH_3 浓度，这就必须在溶解的氨中扣除 NH_4^+ 的数量。

6.3.3　拉乌尔定律与亨利定律之比较

两个经验定律都表示溶液中某一组分的蒸气分压与该组分在溶液中的摩尔分数成正比，溶液愈稀遵守正比关系愈好。但比例常数不同，拉乌尔定律的比例常数是 p_A^*，而亨利定律比例常数是 $K_{x,B}$，况且 $K_{x,B} \neq p_B^*$。拉乌尔定律适用于稀溶液中的挥发性溶剂，对溶质挥发与否没有限制。亨利定律适用于稀溶液挥发性溶质，对不挥发溶质不适用，对溶剂挥发与否没有限制。拉乌尔定律只能用 x 表示。亨利定律可用 x、m、c 表示，但比例常数不同，$K_x \neq K_m \neq K_c$。用同一张图表示在 $x_B \to 0$ 时，遵守亨利定律。在 $x_B \to 1$ 时，遵守拉乌尔定律。如图6－4所示。

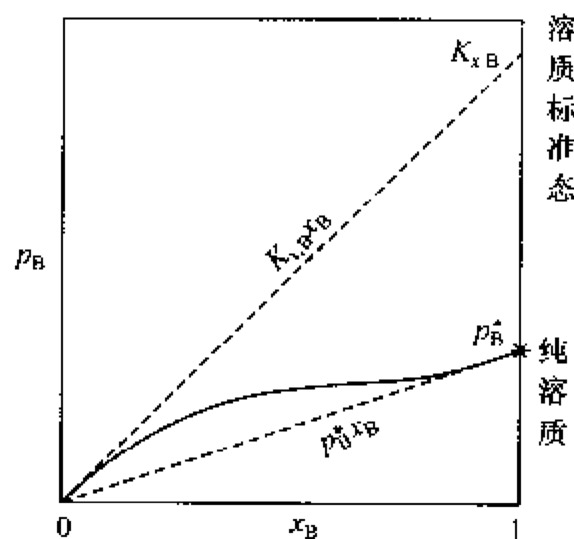


图 6－4　溶质的蒸气压与组成的关系

6.4　理想液体混合物

正如同研究实际气体之前要研究理想气体一样，在研究实际液体混合物或实际溶液之前，则要研究理想液体混合物和理想稀溶液。它们是最简单的液体混合物和溶液模型，经过适当的修正就能用来表示实际液体混合物或实际溶液的性质。

6.4.1　定义

由组分 1,2,…,K 等构成的液体混合物，其中任一组分 B 在全部浓度范围内（x_B 从 0→1）都遵守拉乌尔定律，称为理想液体混合物或理想溶液。实际上并不存在理想液体混合物。

$$p_B = p_B^* x_B \qquad (B = 1,2,\cdots,K) \qquad (6-30)$$

但由同位素组成的化合物如 $^{12}CH_3I$ 和 $^{13}CH_3I$、紧邻同系物如苯和甲苯、性质非常相似的物质如 C_2H_5Br 和 C_2H_5I 等，它们的液体混合物可近似地认为是理想液体混合物。

对二组分 A、B 组成的理想液体混合物，显然有

$$p_A = p_A^* x_A \quad p_B = p_B^* x_B$$

理想液体混合物的总蒸气压为

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B \tag{6-31}$$

从微观上说，理想液体混合物各组分的分子是如此相似，以致它们之间相互作用(A—A,A—B,B—B)情况完全相同，分子大小也完全相同。这正是理想液体混合物模型的微观特征。当 A 和 B 混合时，不会产生热效应与体积变化。遵守拉乌尔定律是这种微观特征的必然宏观结果。

6.4.2 各组分的化学势

理想液体混合物在指定温度下与其蒸气成平衡时，有

$$\begin{aligned}\mu_B(l,T,p,x_B) &= \mu_B(g,T,p_B) \\ &= \mu_B^\ominus(g,T) + RT\ln\frac{p_B}{p^\ominus} \\ &= \mu_B^\ominus(g,T) + RT\ln\frac{p_B^*}{p^\ominus} + RT\ln x_B \\ &= \mu_B^*(l,T,p^*) + RT\ln x_B \\ &= \mu_B^*(l,T,p^\ominus) + \int_{p^\ominus}^{p^*} V_{m,B}^*(l)\mathrm{d}p + RT\ln x_B\end{aligned} \tag{6-32}$$

考虑到凝聚体系在式(6-32)中的积分项数值很小，可忽略不计，则式(6-32)变为

$$\mu_B(l,T,p,x_B) = \mu_B^*(l,T,p^\ominus) + RT\ln x_B = \mu_B^\ominus(l,T) + RT\ln x_B \tag{6-33}$$

式(6-33)就是理想液体混合物中组分 B 的化学势表达式，也是理想液体混合物的热力学定义式。式中 $\mu_B^\ominus(l,T)$是标准态的化学势，其标准态是同温度、标准压力 $p^\ominus$下的纯液体物质 B 的状态。

6.4.3 偏摩尔性质

1. 偏摩尔体积

由理想液体混合热力学定义式(6-33)可得

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p}\right)_{T,n} \qquad \text{即} \qquad V_B = V_{m,B}^* \tag{6-34}$$

这表明理想液体混合物中各组分的偏摩尔体积等于该组分的摩尔体积。

2. 偏摩尔焓

同理有

$$\left[\frac{\partial(\mu_{\mathrm{B}}/T)}{\partial T}\right]_{p,n}=\left[\frac{\partial(\mu_{\mathrm{B}}^{*}/T)}{\partial T}\right]_{p,n} \quad 即 \quad H_{\mathrm{B}}=H_{\mathrm{m,B}}^{*} \tag{6-35}$$

这表明理想液体混合物中各组分的偏摩尔焓等于摩尔焓。

3. 偏摩尔熵

由式(6-33)可得

$$\left(\frac{\partial\mu_{\mathrm{B}}}{\partial T}\right)_{p,n}=\left(\frac{\partial\mu_{\mathrm{B}}^{*}}{\partial T}\right)_{p,n} \quad 即 \quad S_{\mathrm{B}}=S_{\mathrm{m,B}}^{*}-R\ln x_{\mathrm{B}} \tag{6-36}$$

6.4.4 混合热力学性质

在恒温恒压下，由纯组分混合成理想液体混合物时，理想液体混合物的热力学性质 Z 与纯组分热力学性质 Z 之间的差值，称为理想液体混合物的混合热力学性质。

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathrm{mix}}Z&=Z(混合后)-Z(混合前)\\&=\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}Z_{\mathrm{B}}-\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}Z_{\mathrm{m,B}}^{*}\\&=\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}(Z_{\mathrm{B}}-Z_{\mathrm{m,B}}^{*})\end{aligned} \tag{6-37}$$

混合体积 $\Delta_{\mathrm{mix}}V=\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}(V_{\mathrm{B}}-V_{\mathrm{m,B}}^{*})=0$ (6-38)

混合焓 $\Delta_{\mathrm{mix}}H=\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}(H_{\mathrm{B}}-H_{\mathrm{m,B}}^{*})=0$ (6-39)

混合内能 $\Delta_{\mathrm{mix}}U=\Delta_{\mathrm{mix}}H-p\Delta_{\mathrm{mix}}V=0$ (6-40)

混合熵 $\Delta_{\mathrm{mix}}S=\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}(S_{\mathrm{B}}-S_{\mathrm{m,B}}^{*})=-R\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}}>0$ (6-41)

当混合物物质的量为 1.0mol 时的摩尔混合熵为

$$\Delta_{\mathrm{mix}}S_{\mathrm{m}}=-R\sum_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}} \tag{6-42}$$

混合 Gibbs 自由能 $\Delta_{\mathrm{mix}}G=RT\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}}$ (6-43)

摩尔混合 Gibbs 自由能为

$$\Delta_{\mathrm{mix}}G_{\mathrm{m}}=RT\sum_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}}<0 \tag{6-44}$$

6.5 理想稀溶液

6.5.1 定义

浓度很稀时,溶剂服从拉乌尔定律,溶质服从亨利定律,该溶液称为理想稀溶液。

溶剂　$x_A \to 1$　　$p_A = p_A^* x_A$

溶质　$x_B \to \varepsilon$　　$p_B = K_{X,B} x_B$

理想稀溶液只考虑溶质分子与溶剂分子的相互作用,不考虑溶质分子之间的作用,此概念只适用于非电解质溶液。

6.5.2 溶剂 A 的化学势

由于理想稀溶液溶剂 A 遵守拉乌尔定律,故其化学势与理想液体混合物任一组分的化学势表达式相同。即

$$\mu_A(l, T, p, x_A) = \mu_A^\ominus(l, T) + RT\ln x_A \tag{6-45}$$

其标准态为溶液温度 T、标准压力 $p^\ominus$下的纯液态溶剂 A 的状态。

6.5.3 溶质 B 的化学势

当理想稀溶液与其蒸气达相平衡时,溶质 B 在理想稀溶液中的化学势 $\mu_B(l)$ 应与气相化学势相等,设蒸气为理想气体。则有

$$\mu_B(l, T, p, x_B) = \mu_B(g, T, p_B) = \mu_B{}^\ominus(g, T) + RT\ln\frac{p_B}{p^\ominus} \tag{6-46}$$

由于理想稀溶液的溶质遵守亨利定律,将 $p_B = K_{x,B} x_B$ 代入式(6-46),得

$$\begin{aligned}\mu_B(l, T, p, x_B) &= \mu_B^\ominus(g, T) + RT\ln\frac{K_{x,B}}{p^\ominus} + RT\ln x_B \\ &= \mu_{B,x}^\ominus(T) + RT\ln x_B \end{aligned}\tag{6-47}$$

式中 $\mu_{B,x}^\ominus(T)$是溶质 B 标准态的化学势,仅与溶液温度 T、溶质和溶剂性质有关,与溶液组成无关。其标准态为溶液温度 T、标准压力 $p^\ominus$下,将亨利定律 $p_B = K_{x,B} x_B$ 外延至 $x_B = 1$ 的溶质 B 的假想状态,如图 6-4 所示。应强调指出,这一标准态为虚拟的假想状态,因为亨利定律只适用于理想稀溶液,当 $x_B = 1$ 时(即为纯 B 时),$p_B = x_B K_{x,B}$显然不成立。由图 6-4 可看出,实际上 $x_B = 1$ 时,B 的蒸气压为 p_B^*,而 $x_B = 1$ 且服从 Henry 定律的假想状态下,B 的蒸气压为 $K_{x,B}$($p_B^\ominus = K_{x,B}$)而不是 p_B^*。

将 Henry 定律 $p_B = K_{m,B} m_B$ 代入式(6-46)得

$$\mu_{\mathrm{B}}(\mathrm{l},T,p,m_{\mathrm{B}}) = \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(\mathrm{g},T) + RT\ln\frac{K_{\mathrm{m,B}}m^{\ominus}}{p^{\ominus}} + RT\ln\frac{m_{\mathrm{B}}}{m^{\ominus}}$$

$$= \mu_{\mathrm{B,m}}^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{m_{\mathrm{B}}}{m^{\ominus}} \tag{6-48}$$

式中 $\mu_{\mathrm{B,m}}^{\ominus}$为溶质的标准态化学势，其标准态为溶液温度 T，标准压力 $p^{\ominus}$下，将 Henry 定律 $p_{\mathrm{B}} = K_{\mathrm{m,B}}m_{\mathrm{B}}$ 外延至 $m_{\mathrm{B}} = m^{\ominus} = 1\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$溶液的假想状态，即图 6－5中的 S 点状态($p_{\mathrm{B}}^{\ominus} = K_{\mathrm{m,B}}$)。

将 Henry 定律 $p_{\mathrm{B}} = K_{c,\mathrm{B}}c_{\mathrm{B}}$ 代入式(6－46)得

$$\mu_{\mathrm{B}}(\mathrm{l},T,p,c_{\mathrm{B}}) = \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(\mathrm{g},T) + RT\ln\frac{K_{c,\mathrm{B}}c^{\ominus}}{p^{\ominus}} + RT\ln\frac{c_{\mathrm{B}}}{c^{\ominus}}$$

$$= \mu_{\mathrm{B},c}^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{c_{\mathrm{B}}}{c^{\ominus}} \tag{6-49}$$

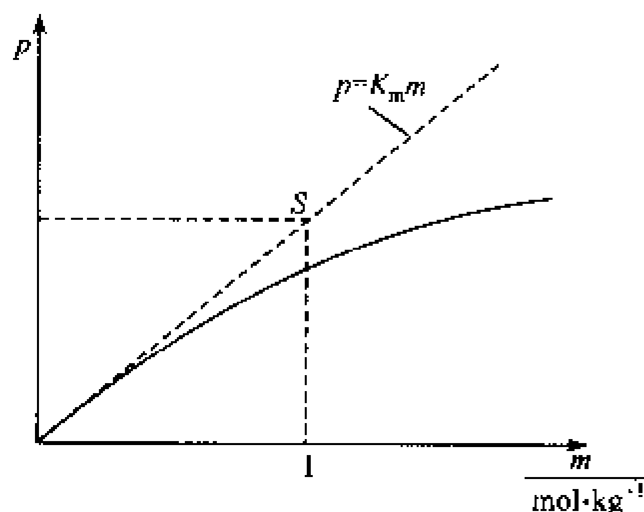


图 6－5　溶液中溶质的标准态(浓度为 m)

溶质 B 的标准态为溶液温度 T，标准压力 $p^{\ominus}$下，将 Henry 定律 $p_{\mathrm{B}} = K_{c,\mathrm{B}}c_{\mathrm{B}}$ 外延至 $c_{\mathrm{B}} = c^{\ominus} = 1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$的溶液的假想状态。在标准态时 $p_{\mathrm{B}}^{\ominus} = K_{c,\mathrm{B}}$。应该注意的是溶质的浓度标度不同，其标准态不同，标准态的化学势也不相等，$\mu_{\mathrm{B},x}^{\ominus} \neq \mu_{\mathrm{B},m}^{\ominus} \neq \mu_{\mathrm{B},c}^{\ominus}$。

6.5.4　偏摩尔性质

6.5.4.1　偏摩尔体积

理想稀溶液中溶剂 A 的偏摩尔体积 V_{A} 为

$$V_{\mathrm{A}} = \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}}}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}}^{\ominus}}{\partial p}\right)_{T} = V_{\mathrm{A}}^{\ominus}$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}}^{*}}{\partial p}\right)_{T} = V_{\mathrm{A}}^{*} = V_{\mathrm{m,A}}^{*} \tag{6-50}$$

因此，理想稀溶液中溶剂的偏摩尔体积等于纯溶剂的摩尔体积(在溶液的 T

和 p 下)。

理想稀溶液中溶质 B 的偏摩尔体积 V_B 为

$$V_B = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \mu_B^\ominus}{\partial p}\right)_T = V_B^\ominus \tag{6-51}$$

虽然溶质的标准态是假想态,但是所有适用于真实状态的热力学关系式仍适用于假想的标准态下的热力学函数。式(6-51)中 $V_B^\ominus$ 代表溶质 B 处于标准态下的偏摩尔体积。因为 $\mu_B^\ominus$ 只是温度 T 的函数,与溶液的组成无关,所以 $V_B^\ominus$ 也是温度 T 的函数,在理想稀溶液的浓度范围内,与浓度无关。因此

$$V_B^\ominus = V_B = V_B^\infty \tag{6-52}$$

式中 V_B^∞ 代表无限稀溶液中溶质 B 的偏摩尔体积。

6.5.4.2 偏摩尔焓

溶剂

因为 $$-\frac{H_A}{T^2} = \left[\frac{\partial(\mu_A/T)}{\partial T}\right]_{p,n} = \left[\frac{\partial(\mu_A^*/T)}{\partial T}\right]_{p,n} = -\frac{H_A^*}{T^2}$$

所以 $$H_A = H_A^* \tag{6-53}$$

理想稀溶液中溶剂的偏摩尔焓等于纯溶剂的摩尔焓。

溶质 $$-\frac{H_B}{T^2} = \left[\frac{\partial(\mu_B/T)}{\partial T}\right]_{p,n} = \left[\frac{\partial(\mu_B^\ominus/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H_B^\ominus}{T^2}$$

所以,$H_B = H_B^\ominus$。同理,由于 $\mu_B^\ominus$ 只是 T 的函数,所以 H_B 与 $H_B^\ominus$ 也只是 T 的函数,在理想稀溶液的浓度范围内,也与浓度无关。因此

$$H_B^\ominus = H_B = H_B^\infty \tag{6-54}$$

式中 H_B^∞ 代表无限稀溶液中溶质 B 的偏摩尔焓。

6.5.4.3 偏摩尔熵

溶剂 $$-S_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial \mu_A^*}{\partial T}\right)_{p,n} + R\ln x_A$$

$$= -S_{m,A}^* + R\ln x_A \tag{6-55}$$

溶质 $$-S_B = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial \mu_B^\ominus}{\partial T}\right)_{p,n} + R\ln x_B$$

$$= -S_B^\ominus + R\ln x_B \tag{6-56}$$

所以 $$S_B \neq S_B^\ominus \neq S_B^\infty$$

6.5.4.4　偏摩尔吉布斯自由能

溶剂　$$G_{\rm A}=G_{\rm A}^{\ominus}+RT\ln x_{\rm A}=G_{\rm A}^{*}+RT\ln x_{\rm A} \tag{6-57}$$

溶质　$$G_{\rm B}=G_{\rm B}^{\ominus}+RT\ln x_{\rm B} \tag{6-58}$$

所以　$$G_{\rm B}\neq G_{\rm B}^{\ominus}\neq G_{\rm B}^{\infty}$$

应该指出，虽然 $V_{\rm B}^{\ominus}=V_{\rm B}^{\infty}$ 和 $H_{\rm B}^{\ominus}=H_{\rm B}^{\infty}$，但是 $S_{\rm B}^{\ominus}\neq S_{\rm B}^{\infty}$ 和 $G_{\rm B}^{\ominus}\neq G_{\rm B}^{\infty}$，所以理想稀溶液中溶质的标准态并不是无限稀状态，在标准态下溶质 B 的浓度并非无限小，而是 $m_{\rm B}=m^{\ominus}=1{\rm mol\cdot kg^{-1}}$。$V_{\rm B}^{\ominus}=V_{\rm B}^{\infty}$ 和 $H_{\rm B}^{\ominus}=H_{\rm B}^{\infty}$ 的原因是由于 $V_{\rm B}$ 和 $H_{\rm B}$ 在理想稀溶液的浓度范围内，与浓度无关，溶质 B 的标准态是由理想稀溶液的性质外延至 $m_{\rm B}=m^{\ominus}$ 取得的。

还应指出，因为理想稀溶液中溶质的标准态不是溶质的纯物质状态，$\mu_{\rm B}^{\ominus}(T)\neq\mu_{\rm B}^{*}(T)$，所以 $V_{\rm B}^{\ominus}\neq V_{\rm B}^{*}$ 和 $H_{\rm B}^{\ominus}\neq H_{\rm B}^{*}$。但是理想稀溶液中溶剂的标准态是纯溶剂的状态，$\mu_{\rm A}^{\ominus}(T)=\mu_{\rm A}^{*}(T)$，所以 $V_{\rm A}=V_{\rm A}^{\ominus}=V_{\rm A}^{*}$，$H_{\rm A}=H_{\rm A}^{\ominus}=H_{\rm A}^{*}$。

6.5.5　混合热力学性质

1. 混合体积

根据式(6-37)应有

$$\Delta_{\rm mix}V=n_{\rm A}(V_{\rm A}-V_{\rm m,A}^{*})+\sum_{\rm B\neq A}n_{\rm B}(V_{\rm B}-V_{\rm m,B}^{*})$$

$$=\sum_{\rm B\neq A}(V_{\rm B}-V_{\rm m,B}^{*})\neq 0 \tag{6-59}$$

2. 混合熵

$$\Delta_{\rm mix}S=n_{\rm A}(S_{\rm A}-S_{\rm m,A}^{*})+\sum_{\rm B\neq A}n_{\rm B}(S_{\rm B}-S_{\rm m,B}^{*})$$

$$=-n_{\rm A}R\ln x_{\rm A}+\sum_{\rm B\neq A}n_{\rm B}(S_{\rm B}^{\ominus}-R\ln x_{\rm B}-S_{\rm m,B}^{*})\neq 0 \tag{6-60}$$

3. 混合吉布斯自由能

$$\Delta_{\rm mix}G=n_{\rm A}(G_{\rm A}-G_{\rm m,A}^{*})+\sum_{\rm B\neq A}(G_{\rm B}-G_{\rm m,B}^{*})$$

$$=n_{\rm A}RT\ln x_{\rm A}+\sum_{\rm B\neq A}(\mu_{\rm B}^{\ominus}+RT\ln x_{\rm B}-\mu_{\rm B}^{*})\neq 0 \tag{6-61}$$

4. 混合焓

$$\Delta_{\rm mix}H=n_{\rm A}(H_{\rm A}-H_{\rm m,A}^{*})+\sum_{\rm B\neq A}n_{\rm B}(H_{\rm B}-H_{\rm m,B}^{*})$$

$$=\sum_{\rm B\neq A}n_{\rm B}(H_{\rm B}-H_{\rm m,B}^{*})\neq 0 \tag{6-62}$$

从微观角度来说，理想稀溶液中各组分的分子并不相同，分子间的相互作用情况不同，分子的大小也不相同，但溶质分子周围几乎都是溶剂分子，而溶剂分子周围也几乎都是溶剂分子。溶液中溶剂分子所处的环境与纯溶剂中的情况几乎相同，所以它服从 Raoult 定律；而溶质分子所处的环境与纯溶质中不同，但对不同稀度的稀溶液来说，却又几乎相同，所以它服从 Henry 定律。由此可知，理想稀溶液并不是稀的理想混合物，虽然两者的溶剂都服从 Raoult 定律，但前者的溶质服从 Henry 定律，而后者的溶质也服从 Raoult 定律，即没有溶剂与溶质的区别。因此，当形成理想稀溶液时将会产生热效应($\Delta_{mix}H_m \neq 0$)和体积变化($\Delta_{mix}V_m \neq 0$)。严格地说，理想稀溶液在客观实际上是不存在的，只是近似地把稀溶液中的溶质呈理想性来处理。

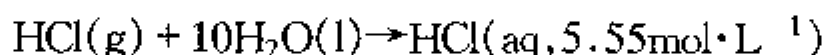
6.5.5.5　摩尔积分溶解热 $\Delta_{sol}H^{I}_{m,B}$

对二组分体系混合过程的焓变为

$$\Delta_{mix}H = H - H^* = n_A(H_A - H_A^*) + n_B(H_B - H_B^*) \tag{6-63}$$

$$\Delta_{sol}H^{I}_{m,B} = \Delta_{mix}H/n_B = (n_A/n_B)(H_A - H_A^*) + (H_B - H_B^*) \tag{6-64}$$

应该注意，$\Delta_{sol}H^{I}_{m,B}$是 T，p 和 x_B 的函数，它代表在指定 T 和 p 下 1mol 溶质 B 在给定量溶剂 A 中溶解时的总焓变，又称变浓溶解热，在溶解过程中溶液的浓度由零(纯溶剂)逐渐变成指定浓度。例如，在 25℃ 和 10^5Pa 下，1mol(36.5g)气态 HCl 溶解在 10mol(180g)H_2O 中时共放出 69.3kJ 的热，此过程可用下式表示



$$HCl(g) + 10H_2O(l) \rightarrow HCl(aq, 5.55mol \cdot L^{-1})$$

$$\Delta_{sol}H^{I}_{m}(HCl, aq, 5.55mol \cdot L^{-1}) = -69.3kJ \cdot mol^{-1}$$

式中 $\Delta_{sol}H^{I}_{m}(HCl, aq, 5.55mol \cdot L^{-1})$代表质量摩尔浓度为 $5.55mol \cdot L^{-1}$的 HCl 水溶液的摩尔积分溶解热。

6.5.5.6　摩尔积分稀释热 $\Delta_{dil}H^{I}_{m}$

在某一浓度的溶液中再加入溶剂，将使该溶液的浓度变稀，此稀释过程的体系的总焓变(在一定 T 和 p 下)称为该两浓度之间的摩尔积分稀释热(integral heat of dilution)，用符号 $\Delta_{dil}H^{I}_{m}$ 表示。例如，在 1mol $5.55mol \cdot L^{-1}$ HCl 水溶液中加入 10mol H_2O，共放出 2.5kJ 热量，此过程可用下式表示



$$HCl(aq, 5.55mol \cdot L^{-1}) + 10H_2O(l) \longrightarrow HCl(aq, 2.78mol \cdot L^{-1})$$

$$\Delta_{dil}H^{I}_{m}(aq, HCl, 5.55mol \cdot L^{-1} \rightarrow 2.78mol \cdot L^{-1}) = -2.5kJ \cdot mol^{-1}HCl$$

积分稀释热也是两个不同浓度(即 n_A/n_B)的积分溶解热之差。因此

$$\begin{aligned}\Delta_{sol}H^{I}_{m}(HCl, aq, 2.78mol \cdot L^{-1}) &= \Delta_{sol}H^{I}_{m}(HCl, aq, 5.55mol \cdot L^{-1}) \\ &\quad + \Delta_{dil}H^{I}_{m}(HCl, aq, 5.55mol \cdot L^{-1} \rightarrow 2.78mol \cdot L^{-1}) \\ &= (-69.3) + (-2.5) = -71.8kJ \cdot mol^{-1}\ HCl\end{aligned}$$

6.5.5.7 摩尔微分溶解热 $\Delta_{sol}H_{m,B}^{D}$

$\left(\frac{\partial \Delta_{mix}H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}$ 称为在 T,p 和组成恒定条件下，溶质 B 在溶剂 A 中的微分溶解热(differential heat of solution)，用符号 $\Delta_{sol}H_{m,B}^{D}$表示。对于混合物来说，则组分 B 的微分溶解热 $\Delta_{sol}H_{m,B}^{D}=\left(\frac{\partial \Delta_{mix}H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$。其意义是，在 T,p 和除组分 B 以外的其余组分的物质的量 $n_{C\neq B}$都保持不变的条件下，加入 dn_B 的组分 B 而不引起体系组成变化所产生的微小热量 δQ 与 dn_B 的比值。微分溶解热也可以理解为在大量指定组成的溶液中，加入 1mol 组分 B 时所产生的热量。因为溶液的量很大，所以尽管加入 1mol 组分 B，溶液的组成仍可视为不变。溶质的微分稀释热就是溶剂的微分溶解热。

对于二组分体系来说

$$\Delta_{sol}H_{m,B}^{D}=\left(\frac{\partial \Delta_{mix}H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}-\left(\frac{\partial H^*}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}=H_B-H_B^*$$

摩尔积分溶解热和摩尔微分溶解热可直接从实验上测得，作为基础热数据，手册上可查到其 25℃时的数值。它们之间还存在着如下关系

$$\Delta_{mix}H=\sum_B n_B(H_B-H_B^*)=\sum_B n_B\Delta_{sol}H_{m,B}^{D}$$

对二组分体系

$$\Delta_{mix}H=n_A\Delta_{sol}H_{m,A}^{D}+n_B\Delta_{sol}H_{m,B}^{D} \tag{6-65}$$

$$\Delta_{sol}H_{m,B}^{I}=\frac{\Delta_{mix}H}{n_B}=\frac{n_A}{n_B}\Delta_{sol}H_{m,A}^{D}+\Delta_{sol}H_{m,B}^{D} \tag{6-66}$$

6.6 非理想液体混合物

由于各组分性质的差异，使混合物中组分 B 在整个浓度范围内不遵守 Raoult 定律，此混合物称为非理想液体混合物。在讨论非理想液体混合物时，以理想液体混合物为参考态。用活度及活度系数表示组分 B 对 Raoult 定律偏差的程度。用超额函数表示整个非理想液体混合物对理想液体混合物热力学性质偏差程度的大小。

6.6.1 活度及活度系数

对理想液体混合物根据式(6-33)，有

$$x_B = \exp\left(\frac{\mu_B - \mu_B^\ominus}{RT}\right) \tag{6-67}$$

对非理想液体混合物，为了得到与式(6－67)相类似的简洁表达式，类似于用逸度 f 代替压力 p，路易斯提出用活度 a_B 来代替式中的摩尔分数 x_B。

$$a_B \equiv \exp\left(\frac{\mu_B - \mu_B^\ominus}{RT}\right) \tag{6-68}$$

当气-液两相平衡时，若气相为理想气体，则有

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT\ln\frac{p_B}{p_B^\ominus} \tag{6-69}$$

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^\ominus} \tag{6-70}$$

若气相为实际气体，则有

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT\ln\frac{f_B}{f_B^\ominus} \tag{6-71}$$

$$a_B = \frac{f_B}{f_B^\ominus} \tag{6-72}$$

所以活度又称为相对逸度，它是没有单位的无因子量。此外 a_B 是一个状态函数，而且是强度性质，决定于体系的温度、压力和组成，并与选取的标准态有关。

$$a_B = a_B(T, p, x_1, x_2, \cdots, x_{k-1}) \tag{6-73}$$

活度系数 γ_B 定义为

$$\gamma_B \equiv \frac{a_B}{x_B} \quad a_B = x_B\gamma_B \tag{6-74}$$

活度系数量纲为 1，它表示对理想液体混合物性质的偏离，是一种非理想性的度量。对理想液体混合物，$\gamma_B=1$。当

$\gamma_B>1$，$a_B>x_B$，$p_B>p_B^* x_B$，蒸气压比理想混合物高，为正偏差；

$\gamma_B<1$，$a_B<x_B$，$p_B<p_B^* x_B$，蒸气压比理想混合物的低，为负偏差。

6.6.2 组分 B 的化学势表达式

根据式(6－68)，组分 B 的化学势表达式为

$$\begin{aligned}\mu_B(\mathrm{l}, T, p, x_B) &= \mu_B^\ominus(\mathrm{l}, T) + RT\ln a_B \\ &= \mu_B^*(\mathrm{l}, T, p^\ominus) + RT\ln(\gamma_B x_B)\end{aligned} \tag{6-75}$$

与理想液体混合物的标准态选取方法一样，规定非理想液体混合物中组分 B 的标准态为同温度、标准压力 $p^\ominus$ 下的纯液体物质 B 的状态。

6.6.3 转移性质

在一定 T,p 下，n_B 的组分B从液体混合物Ⅰ转移到液体混合物Ⅱ时，所需做的最小功即为体系吉布斯自由能的变化值 $\Delta G_{T,p}$。

$$\begin{aligned}\Delta G_{T,p} &= G(\text{Ⅱ}) - G(\text{Ⅰ}) = \sum_B n_B G_B(\text{Ⅱ}) - \sum_B n_B G_B(\text{Ⅰ})\\ &= n_B[\mu_B(\text{Ⅱ}) - \mu_B(\text{Ⅰ})]\\ &= n_B\{[\mu_B^{\ominus}(\text{Ⅱ}) + RT\ln a_B(\text{Ⅱ})] - [\mu_B^{\ominus}(\text{Ⅰ}) + RT\ln a_B(\text{Ⅰ})]\}\\ &= n_B RT\ln\frac{a_B(\text{Ⅱ})}{a_B(\text{Ⅰ})}\end{aligned} \tag{6-76}$$

对于理想液体混合物，有

$$\Delta G_{T,p} = n_B RT\ln\frac{x_B(\text{Ⅱ})}{x_B(\text{Ⅰ})}$$

$$\Delta S_{T,p} = n_B[S_B(\text{Ⅱ}) - S_B(\text{Ⅰ})] = -n_B R\ln\frac{x_B(\text{Ⅱ})}{x_B(\text{Ⅰ})} \tag{6-77}$$

6.6.4 超额热力学函数

在6.4中，我们讨论过理想混合物的形成过程的热力学函数变化。对于理想混合物来说

$$\Delta_{\text{mix}}V^{\text{id}} = \sum_B n_B V_B - \sum_B n_B V_B^* = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}} = \sum_B n_B H_B - \sum_B n_B H_B^* = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} = \sum_B n_B S_B - \sum_B n_B S_B^* = -R\sum_B n_B\ln x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = \sum_B n_B G_B - \sum_B n_B G_B^* = RT\sum_B n_B\ln x_B$$

对于非理想混合物来说，则有

$$\begin{aligned}\mu_B(\text{l},T,p,x_c) &= \mu_B^*(\text{l},T,p^{\ominus}) + RT\ln x_B\gamma_B\\ &= \mu_B^*(\text{l},T,p^{\ominus}) + RT\ln x_B + RT\ln\gamma_B\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G &= \sum_B n_B\mu_B\\ &= \sum_B n_B\mu_B^* + RT\sum_B n_B\ln x_B + RT\sum_B n_B\ln\gamma_B\end{aligned}$$

$$\Delta_{mix}G = \sum_B n_B\mu_B - \sum_B n_B\mu_B^*$$

$$= RT\sum_B n_B\ln x_B + RT\sum_B n_B\ln\gamma_B \tag{6-78}$$

利用各广度性质之间的热力学关系式,可得

$$\Delta_{mix}S = -R\sum_B n_B\ln x_B - R\sum_B n_B\ln\gamma_B - RT\sum_B n_B\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,n}$$

$$\Delta_{mix}H = -RT^2\sum_B n_B\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,n}$$

$$\Delta_{mix}V = RT\sum_B n_B\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial p}\right)_{T,n} \tag{6-79}$$

非理想混合物的广度性质 X 与理想混合物的相应广度性质 X^{id} 之差称为超额函数或过量函数,用符号 X^E 代表。显然,超额函数等于非理想混合物的混合量与理想混合物的相应混合量之差,即

$$X^E \equiv X - X^{id} \tag{6-80}$$

因此

$$X^E = \Delta_{mix}X - \Delta_{mix}X^{id} \tag{6-81}$$

超额吉氏自由能 $G^E = RT\sum_B n_B\ln\gamma_B$

超额熵 $S^E = -R\sum_B n_B\ln\gamma_B - RT\sum_B n_B\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,n}$

超额焓 $H^E = -RT^2\sum_B n_B\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,n}$

超额体积 $V^E = RT\sum_B n_B\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial p}\right)_{T,n}$ (6-82)

上列各式是利用下面热力学关系式得出的

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -H/T^2$$

显然

$$G^E = H^E - TS^E$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{p,n} = -S^E \quad \left(\frac{\partial G^E}{\partial p}\right)_{T,n} = V^E$$

应该指出,超额函数的概念也适用于溶液。在溶液的情况中活度系数的符号用 γ_B。不管是 f_B,还是 γ_B,它们只表示多组分均相体系中某一组分 B 的非理想性,而超额函数 X^E 代表整个体系的非理想性,"超额"的意思是"超过理想的",它包括了体系中所有组分的非理想性。

如果 $S^E=0$,则 $G^E=H^E$。此时整个体系的非理想性完全由热效应造成,这种溶液称为正规溶液(regular solution)。

如果 $H^E=0$,则 $G^E=TS^E$。此时整个体系的非理想性完全由熵效应造成,这种溶液称为无热溶液(athermal solution)。由于 $\Delta_{mix}H^{id}=0$,所以 $H^E=\Delta_{mix}H=0$,无热即混合热为零的意思。

6.7 非电解质溶液

因为溶液中的物质有溶剂和溶质之分,所以必须以不同方式分开处理,处理时以理想稀溶液为参考态。一般以 A 代表溶剂,而以 B、C…代表不同的溶质。

6.7.1 溶剂 A 的化学势表达式

因为

$$p_A = p_A^* a_A = p_A^* \gamma_A x_A \tag{6-83}$$

$$\mu_A(l,T,p,x_A) = \mu_A^\ominus(T) + RT\ln a_A = \mu_A^*(T) + RT\ln\gamma_A + RT\ln x_A \tag{6-84}$$

与理想稀溶液中选取溶剂标准态的方法一样,实际溶液中溶剂的标准态为相同温度 T、标准压力 $p^\ominus$下的纯液态溶剂的真实状态。式中

$$a_A = \gamma_A x_A \quad \gamma_A = p_A/(x_A p_A^*) \tag{6-85}$$

6.7.2 溶剂 A 的渗透系数

在国家标准 GB 3102.8—82 中没有列入溶剂活度系数 γ_A 这个量,而是用渗透系数 ϕ 代替它。这是因为 γ_A 的值有时不能显著地表示出溶液中溶剂 A 的非理想性,即使在溶液偏离理想性很大的情形下也是如此。在含质量摩尔浓度为 m_B、m_C…的 B、C…溶质的溶液中,溶剂 A 的渗透系数 ϕ 的定义式

$$\mu_A(l,T,p,x_A) = \mu_A^*(T) - \phi RTM_A\sum_B m_B \tag{6-86}$$

根据 ϕ 的上列定义式,ϕ 为无量纲的量,对比式(6-84),ϕ 的定义式也可写成

$$\phi \equiv -\frac{\ln a}{M_A\sum_B m_B} \equiv -\frac{\ln(\gamma_A x_A)}{M_A\sum_B m_B}$$

如果与液态溶液成相平衡的气态混合物是理想混合气体,其中溶剂 A 的分压为 p_A,则

$$\ln a_A = \ln(p_A/p_A^*)$$

$$\phi = -\frac{p_A/p_A^*}{M_A\sum_B m_B} \tag{6-87}$$

根据式(6-87),可以用蒸气压测定法求出 ϕ。

6.7.3 溶质 B 的化学势表达式

以理想稀溶液的溶质为参考态,以相同的方法选取溶质的标准态。若选取物质的量分数 x_B 作为溶质 B 的浓度标准时,对溶液中的溶质 B,规定其标准态为:同温度 T、标准压力 $p^{\ominus}$下,$x_B=1$,且服从亨利定律($p_B=K_{x,B}x_B$)时溶质 B 的假想状态。实际溶液中溶质 B 的组成与其饱和蒸气分压的关系为 $p_B=\gamma_{B,x}K_{x,B}x_B$,将它代入式(6-46)得

$$\begin{aligned}\mu_B(\text{溶质},T,p,x_B) &= \mu_B^{\ominus}(g,T)+RT\ln\frac{K_{x,B}}{p^{\ominus}}+RT\ln(\gamma_{B,x}x_B)\\ &= \mu_{B,x}^{\ominus}(\text{溶质},T)+RT\ln(\gamma_{B,x}x_B)\\ &= \mu_{B,x}^{\ominus}(\text{溶质},T)+RT\ln a_{B,x}\end{aligned} \tag{6-88}$$

若浓度标度为质量摩尔浓度时,选取与溶液相同温度 T、$p=p^{\ominus}$、$m_B=m^{\ominus}=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$溶液,且服从亨利定律 $p_B=K_{m,B}m_B$ 的假想溶液状态为标准态。将 $p_B=\gamma_{B,m}K_{m,B}m_B$代入式(6-46)得

$$\begin{aligned}\mu_B(\text{溶质},T,p,m_B) &= \mu_B^{\ominus}(g,T)+RT\ln\frac{K_{m,B}m^{\ominus}}{p^{\ominus}}+RT\ln\left(\gamma_{B,m}\frac{m_B}{m^{\ominus}}\right)\\ &= \mu_{B,m}^{\ominus}(\text{溶质},T)+RT\ln\left(\gamma_{B,m}\frac{m_B}{m^{\ominus}}\right)\\ &= \mu_{B,m}^{\ominus}(\text{溶质},T)+RT\ln a_{B,m}\end{aligned} \tag{6-89}$$

同理,若浓度标度为体积摩尔浓度时,则

$$\begin{aligned}\mu_B(\text{溶质},T,p,c_B) &= \mu_B^{\ominus}(g,T)+RT\ln\frac{K_{c,B}c^{\ominus}}{p^{\ominus}}+RT\ln\left(\gamma_{B,c}\frac{c_B}{c^{\ominus}}\right)\\ &= \mu_{B,c}^{\ominus}(\text{溶质},T)+RT\ln\left(\gamma_{B,c}\frac{c_B}{c^{\ominus}}\right)\\ &= \mu_{B,c}^{\ominus}(\text{溶质},T)+RT\ln a_{B,c}\end{aligned} \tag{6-90}$$

溶质的标准态为溶液温度 T,标准压力 $p^{\ominus}$下的 $c_B=c^{\ominus}=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$且服从亨利定律 $p_B=K_{c,B}c_B$ 的假想溶液状态。

选用不同的浓度标度时,溶质 B 标准态的化学势不同,相应的活度也不相同,但所表示的溶质 B 的化学势是相同的。亦即式(6-88)和式(6-89)、式(6-90)是相等的。从这一相等关系可导出不同浓度标度活度系数之间的定量关系。从式

(6-88)与式(6-89)相等,可得到

$$\frac{K_{m,\mathrm{B}}m^{\ominus}}{p^{\ominus}} \times a_{\mathrm{B},m} = \frac{K_{x,\mathrm{B}}}{p^{\ominus}} \times a_{\mathrm{B},x}$$

$$\frac{a_{\mathrm{B},m}}{a_{\mathrm{B},x}} = \frac{\gamma_{\mathrm{B},m}\dfrac{m_{\mathrm{B}}}{m^{\ominus}}}{\gamma_{\mathrm{B},x}x_{\mathrm{B}}} = \frac{K_{x,\mathrm{B}}}{K_{m,\mathrm{B}}m^{\ominus}} = \frac{\dfrac{K_{m,\mathrm{B}}}{M_{\mathrm{A}}}}{K_{m,\mathrm{B}}m^{\ominus}} = \frac{1}{M_{\mathrm{A}}m^{\ominus}}$$

$$\frac{\gamma_{\mathrm{B},m}}{\gamma_{\mathrm{B},x}} = \frac{x_{\mathrm{B}}}{m_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}}} = \frac{m_{\mathrm{B}}}{\dfrac{1}{M_{\mathrm{A}}} + m_{\mathrm{B}}} \times \frac{1}{m_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}}} = \frac{1}{1 + m_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}}} \qquad (6-91)$$

式中 M_{A} 为溶剂摩尔质量,单位为 $\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$。

6.8 溶液的依数性

6.8.1 依数性质

在温度 T 和压力 p 组成为 x_{B} 的溶液中,溶剂 A 的化学势 μ_{A} 为

$$\mu_{\mathrm{A}}(T,p,x_{\mathrm{A}}) = \mu_{\mathrm{A}}^{\ominus}(T) + RT\ln a_{\mathrm{A}} = \mu_{\mathrm{A}}{}^{*}(T,p^{\ominus}) + RT\ln a_{\mathrm{A}}$$

式中 $\mu_{\mathrm{A}}{}^{*}(T,p^{\ominus})$是在 T 和 $p^{\ominus}$下纯溶剂 A 的化学势,这里我们假定 $p \approx p^{\ominus}$,式中略写了对压力修正的积分项。因此,μ_{A} 和 $\mu_{\mathrm{A}}{}^{*}$ 是不相等的。溶剂在纯态和在溶液中化学势的改变,引起它的蒸气压,凝固点和沸点的变化,以及产生渗透压。上述四种性质称为溶液的依数性,因为其数值只决定于溶液中粒子(分子或离子)的数目以及溶剂的性质,而与溶质的本性无关。显示依数性质的条件一是相互平衡的两相中,一个是溶液相另一个是纯组分相;另一条件是溶剂的活度系数不依赖于溶质的化学性质。当 $x_{\mathrm{A}} \to 1$ 时,总能满足这一条件,故溶液愈稀,依数性质愈准确。依数性质的实验测定可应用于求得溶质的摩尔质量以及溶剂的活度、活度系数。

6.8.2 蒸气压降低

若溶液中溶质是非挥发的,则溶液面上溶质的蒸气分压可忽略不计,溶液面上的蒸气压就是溶液中溶剂 A 的蒸气压 p_{A}。为简单起见,我们假定蒸气压不高,蒸气可视作理想气体,则溶液的蒸气压 p 为

$$p = p_{\mathrm{A}} = p_{\mathrm{A}}^{*}a_{\mathrm{A}} = p_{\mathrm{A}}^{*}\gamma_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{A}}$$

$$\Delta p = p_{\mathrm{A}}^{*} - p_{\mathrm{A}} = (1 - \gamma_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{A}})p_{\mathrm{A}}^{*}$$

如果溶液足够稀,$\gamma_{\mathrm{A}} = 1$,则

$$\Delta p = (1 - x_{\mathrm{A}})p_{\mathrm{A}}^{*}$$

对于只有一种非电解质 B 的溶液来说，$1-x_A=x_B$

$$\Delta p = p_A^* x_B \tag{6-92}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{W_B/M_B}{W_A/M_A} = \frac{\Delta p}{p_A'}$$

$$M_B = \frac{W_B M_A}{W_A}\frac{p_A^*}{\Delta p} \tag{6-93}$$

应用式(6-93)，从蒸气压降低的测定即可求得溶质的摩尔质量 M_B。

6.8.3　凝固点降低

实验结果表明，将非挥发性溶质溶于溶剂中，将会降低溶液的凝固点。从热力学观点来说，在纯溶剂的正常凝固点下，固态溶剂的化学势等于液态溶剂的化学势。在液态溶剂中加入溶质，将引起液态溶剂的化学势的变化，而不影响固态溶剂的化学势(在固态溶剂中不存在溶质的情况下)。要想恢复两相中溶剂的化学势相等，重新维持固液两相平衡，就必须降低温度，也就是凝固点降低。显然，所谓溶液凝固点降低只限于固相中不出现溶质的情况。如果固相也是溶液，凝固点就未必一定降低，也有可能是升高的。

假定当溶液冷却到它的凝固点 T_f 时，固相中只有纯溶剂 A 而没有溶质 B。相平衡的条件是纯固态溶剂的化学势 $\mu_A^*(s)$ 等于溶液中溶剂的化学势 $\mu_A(l)$

$$\mu_A^*(s) = \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT\ln a_A$$

在恒压 $p=p^\ominus$ 条件下，上式对温度 T 微分得

$$-S_{A,m}^*(s) = -S_{A,m}^*(l) + R\ln a_A + RT\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T}\right)_p$$

以 $R\ln a_A=\dfrac{\mu_A^*(s)-\mu_A^*(l)}{T}$ 代入上式得

$$RT\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T}\right)_p = \frac{[\mu_A^*(l)+TS_{A,m}^*(l)]-[\mu_A^*(s)+TS_{A,m}^*(s)]}{T}\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T}\right)_p$$

$$= \frac{H_{A,m}^*(l)-H_{A,m}^*(s)}{RT^2} = \frac{\Delta_s^l H_{m,A}^*}{RT^2}$$

式中 $\Delta_s^l H_{m,A}^*$ 为纯溶剂的标准摩尔熔化焓，可近似当作常数。上式积分下限是纯溶剂的凝固点 T_f^*，对纯溶剂 $a_A=1$，积分上限为溶液的凝固点 T_f，溶液中溶剂的活度为 a_A。积分上式得

$$\ln a_A = \frac{\Delta_s^l H_{m,A}^*}{R}\left(\frac{1}{T_f^*}-\frac{1}{T_f}\right) \tag{6-94}$$

对于理想稀溶液 $\gamma_A=1$，$a_A=x_A$

$$\ln a_A = \ln x_A = \ln(1 - x_B) = - x_B - \frac{x_B^2}{2} - \cdots \approx - x_B$$

代入式(6－94)得

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = \frac{RT_f^* T_f}{\Delta_s^l H_{m,A}^*} x_B \approx \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_s^l H_{m,A}^*} x_B \qquad (6-95)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} (\text{因 } n_B \ll n_A)$$

$$m_B = \frac{n_B}{n_A M_A} \quad x_B = M_A m_B$$

因此，式(6－95)可写成

$$\Delta T_f = \frac{M_A R(T_f^*)^2 m_B}{\Delta_s^l H_{m,A}^*} = K_f m_B \qquad (6-96)$$

式中 M_A 是溶剂 A 的摩尔质量($kg \cdot mol^{-1}$)；m_B 是溶质 B 的质量摩尔浓度($mol \cdot kg^{-1}$)；K_f 称为摩尔凝固点降低常数(cryoscopic constant)．对于水溶剂来说

$$K_f \equiv \frac{M_A R(T_f^*)^2}{\Delta_s^l H_{m,A}^*}$$

$$= \frac{(0.018\,015 kg \cdot mol^{-1})(8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(273.15 K)^2}{(333.46 J \cdot g^{-1})(18.015 g \cdot mol^{-1})}$$

$$= 1.860 K \cdot kg \cdot mol^{-1}$$

下页表列出某些溶剂的 K_f 值。

为了求得溶质 B 的摩尔质量 M_B，在测定了溶液的 T_f 后，即可利用式(6－96)求算 m_B。

溶剂	水	乙酸	苯	环己烷	萘	樟脑
t_f^*/℃	0.00	16.60	5.53	6.5	80.25	173
$K_f/K \cdot kg \cdot mol^{-1}$	1.86	3.90	5.10	20	7.0	40

$$m_B = \frac{n_B}{W_A} = \frac{W_B}{M_B W_A} = \frac{\Delta T_f}{K_f}$$

$$M_B = \frac{W_B}{W_A m_B} = \frac{K_f W_B}{\Delta T_f W_A} \qquad (6-97)$$

式中 W_A 和 W_B 分别为溶剂 A 和溶质 B 的质量。若已准确地称量了 W_A 和 W_B，则可利用式(6－97)求出 M_B。因为公式只适用于理想稀溶液，而且溶液愈稀，结果愈准确，这就要求必须准确地测定 ΔT_f 值(溶液愈稀，ΔT_f 值愈小，测定的精确度要求愈高)。测定了不同 m_B 值的 ΔT_f 值，代入公式求出 M_B，然后作 M_B 对 m_B

图,外推至 $m_B=0$,求得 M_B 的确值。

在推导式(6-94)或(6-95)过程中,作了两个假定:(1)只有纯溶剂成固态析出,(2)$\Delta T_f/T_f^* \ll 1$,没有涉及溶质的挥发性。因此,溶质是否挥发的,与凝固点降低值无关,上列公式对挥发性和非挥发性溶质均适用。显然,也适用于混合物的情况。

严格地来说,式(6-96)不能适用于电解质溶液,因为即使溶液极稀,也不能假定 $\gamma_A=1$。若作近似计算,则因为 ΔT_f 是依数性,故对于像 NaCl 这样的强电解质来说,因离解成两个离子,所以测得的 ΔT_f 值应是相同 m 值的非电解质的两倍。

6.8.4 沸点升高

对非挥发性溶质,相平衡的条件是纯气态溶剂的化学势 $\mu_A^*(g)$ 等于溶液中溶剂的 $\mu_A(l)$。用与凝固点降低的同样方法,可以导出沸点升高的表示式

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b m_B \tag{6-98}$$

$$K_b = \frac{M_A R (T_b^*)^2}{\Delta_l^g H_{m,A}^*}$$

式中 $\Delta_l^g H_{m,A}^*$ 是纯溶剂 A 在正常沸点 T_b^* 时的摩尔气化热,ΔT_b 是沸点升高值,K_b 称为摩尔沸点升高常数(ebullioscopic constant)。下表列出某些溶剂的 K_b 值。

溶剂	$t_b^*/℃$	$\frac{K_b}{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$	溶剂	$t_b^*/℃$	$\frac{K_b}{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$
水	100.0	0.512	乙基碘	72.5	5.05
苯	85.15	2.53	正庚烷	98.42	3.43
乙醇	78.26	1.22	四氯化碳	76.72	5.02
甲醇	64.51	0.83	萘	218.0	5.65
丙酮	56.15	1.73	氯仿	61.3	3.63

在式(6-98)中假定只有溶剂 A 从溶液中挥发出来,即溶质是非挥发性的。沸点升高也可被用来测定溶质的摩尔质量,但它的准确性没有凝固点降低好。

凝固点降低和沸点升高现象可从 μ-T 图得到解释。因为 $(\partial\mu/\partial T)_p=-S$,$S$ 总是正值,所以 μ-T 曲线的斜率总是负的。而且 S(气)$\gg S$(液)$>S$(固),即对同一种物质来说,气体的 μ-T 曲线斜率最大,液体次之,固体最小。图 6-6(a)中的实线表示纯溶剂的 μ-T 曲线。因为溶质是非挥发性的,所以它不存在于气相中,气相的 μ-T 曲线对纯溶剂和溶液来说是相同的。因为假定固相中不含溶质,所以固相的 μ-T 曲线也不变。但是,对液相来说,情况就不一样,因为溶质加入溶剂后,降低了溶剂的 μ,所以图 6-6(a)中虚线所表示的溶液中溶剂的 μ-T 曲线,位于实线所表示的液态纯溶剂的 μ-T 曲线的下面。由图可见,固相线与液相线的交点代表凝固点[相平衡条件:$\mu(s)=\mu(l)$],溶液的凝固点(T_f)低于纯溶剂的凝固点(T_f^*)。液相线与气相线的交点代表沸点[$\mu(l)=\mu(g)$],溶液的沸点(T_b)高于

纯溶剂的沸点(T_b^*)，而且对于相同的浓度的给定溶液来说，凝固点降低值大于沸点升高值，即 $\Delta T_f > \Delta T_b$。

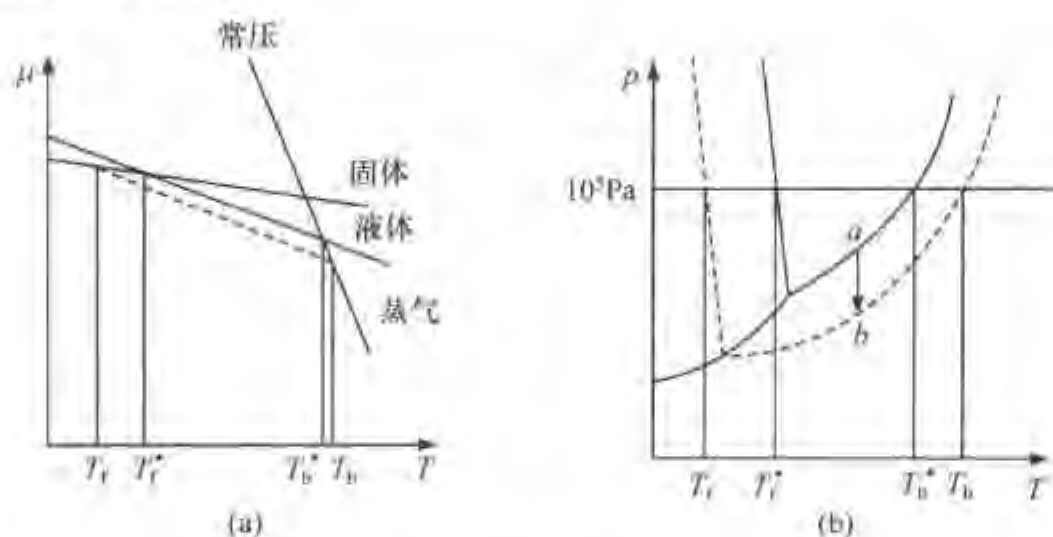


图 6-6　凝固点降低和沸点升高

在 p-T 图上也可说明凝固点降低和沸点升高现象。图 6-6(b)表示水溶液的情况。如果非挥发性溶质加到水中，则蒸气压降低，如图中虚线表示的溶液的蒸气压曲线。在 10^5Pa 下纯溶剂和溶液的沸点分别如图中所示的 T_b^* 和 T_b，$T_b > T_b^*$。水的凝固点随压力升高而降低，溶液中水的凝固点随压力的变化曲线如图中虚线所示。在 10^5Pa 下纯溶剂和溶液的凝固点分别如图中所示的 T_f^* 和 T_f，$T_f < T_f^*$。在 p-T 图上同样显示出，相同浓度的给定溶液的凝固点降低值大于沸点升高值，即 $\Delta T_f > \Delta T_b$。

6.8.5　渗透压

假设有一容器，如图 6-7 所示，其中间用一个半透膜分隔开。此半透膜是刚性透热的，它只允许溶剂 A 分子透过，而不允许溶质 B 分子透过。在半透膜的左边容器中放入纯溶剂 A，而在右边容器中放入非电解质溶质 B 在 A 中的溶液。因为半透膜是刚性导热的，故在热力学平衡时，两边液体的温度必定相等，$T_L = T_R = T$，但压力可以不相等，$p_L \neq p_R$。左边纯溶剂 A 的化学势为 $\mu_A^*(T, p_L)$，而右边溶液中溶剂 A 的化学势为 $\mu_A(T, p_R) = \mu_A^*(T, p_R) + RT\ln(\gamma_A x_A)$。如果两边压力相等，即 $p_L = p_R$，$\mu_A^* > \mu_A$(因为 $\ln\gamma_A x_A < 1$)，则溶剂 A 可以透过半透膜从左边转移到右边，其结果是使右边细管中的液面上升，增加了右边的压力，其中的溶液变稀。溶剂 A 的这种迁移过程直至两边液体中 A 的化学势相等为止。溶液液面上升的高度，即两边压力差决定于溶液的浓度。对于一定温度下给定浓度的溶液来说，为了

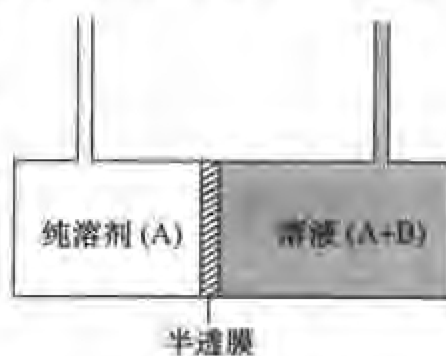


图 6-7　渗透现象

阻止左边溶剂透过半透膜进入右边的该溶液中,需要在该溶液上面施加额外的压力,以增加右边溶液中溶剂 A 的化学势。使右边溶液中溶剂 A 的化学势等于左边纯溶剂 A 的化学势,所需施加的这个额外压力 Π 称为渗透压(osmotic pressure)。显然,Π 值的大小与溶液的浓度有关。应该指出,若以溶液液面上升的高度来衡量渗透压 Π 的大小,则此 Π 值系对渗透达平衡时溶液的浓度而言,不是指溶液的原始浓度。已知$(\partial\mu_A/\partial p)_T = V_A = V_A^*$,因为 $V_A^* > 0$,所以增加压力可以使 A 的化学势增加。因为半透膜不允许溶质 B 透压,所以对 B 来说没有此种平衡条件。

假定在渗透达平衡时,左右两边的压力分别为 p 和 $p+\Pi$,则

$$\begin{aligned}\mu_{A,L}^*(T,p) &= \mu_{A,R}(T,p+\Pi)\\ &= \mu_{A,R}^*(T,p+\Pi) + RT\ln(\gamma_A x_A)\end{aligned}$$

在上式中并未假定溶液是理想稀溶液。

$$d\mu_A^* = dG_A^* = -S_A^* dT + V_A^* dp$$

在恒温条件下,$dT=0$,故

$$d\mu_A^* = V_A^* dp$$

$$\mu_{A,R}^*(T,p+\Pi) - \mu_{A,L}^*(T,p) = \int_p^{p+\Pi} V_A^* dp$$

因此

$$RT\ln(\gamma_A x_A) = -\int_p^{p+\Pi} V_A^* dp$$

由于 V_A^* 值受压力影响很小,故可视作常数

$$V_A^* \Pi = -RT\ln(\gamma_A x_A)$$

$$\Pi = -\left(\frac{RT}{V_A^*}\right)\ln(\gamma_A x_A) \tag{6-99}$$

利用式(6-99),在测定了渗透压 Π 值后,可求出溶剂 A 的活度系数 γ_A。

为了利用渗透压测定法求算溶质 B 的摩尔质量 M_B,可简化式(6-99)。对于理想稀溶液来说,$\gamma_A=1$,$-\ln(\gamma_A x_A) \approx x_B$。因此,式(6-99)可写成

$$\Pi = \left(\frac{RT}{V_A^*}\right)x_B$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A+n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{W_B M_A}{W_A M_B}$$

$$\Pi = \frac{RT}{V_A^*}\cdot\frac{W_B M_A}{W_A M_B} \tag{6-100}$$

在已知 W_A、M_A 和 W_B 的情况下,测定了 Π 值,即可利用式(6-100),求算 M_B 值。

对于稀溶液来说，$n_A V_A^* = V$(溶液的体积)，故

$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT = c_B RT \tag{6-101}$$

式中 c_B 代表溶质 B 的物质的量浓度。式(6－101)称为 Van't Hoff 公式，它只适用于理想稀溶液。

例 6－2　试求算 25℃ 和 10^5Pa 下 1.801 6g 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)溶于 1 000g 水中的溶液的渗透压。已知葡萄糖和水的摩尔质量分别为 180.16 和 18.015g·mol^{-1}。

解　$n_A = 1\ 000/18.015 = 55.5$(mol)　$n_B = 1.801\ 6/180.16 \approx 0.01$(mol)

已知 25℃ 和 10^5Pa 下水的密度为 0.997 04g·mol^{-1}，因此，$V_A^* = 18.068$cm^3·mol^{-1}，代入式(6－100)得

$$\Pi = \frac{82.06 \times 298.15}{18.068} \times \frac{0.01}{55.5} \approx 0.243\ 9(\text{atm})\quad 即\ 24\ 318(\text{Pa})$$

0.243 9atm 相当于 185.4mmHg，也相当于 18.54 × 13.6 即 250cmH_2O 或 2.5mH_2O 水柱高。对于一个 0.01mol·kg^{-1}溶液，渗透压就有如此之大，这说明溶液中组分的化学势受压力的影响不大，必须要有很大的 Π 值，才能使溶液中溶剂 A 的化学势等于纯溶剂 A 的化学势。一个 0.01mol·kg^{-1}非电解质水溶液的凝固点降低值 $\Delta T_f = 1.86 \times 0.01 = 0.018\ 6$K。如果浓度为 0.001mol·kg^{-1}，则 $\Delta T_f =$ 0.001 86K，对如此小的温度降低值，在实验上要测准它是不容易的。相反，对这样的稀溶液，在 25℃ 和 10^5Pa 下的 $\Pi = 24\ 318$Pa，在实验上比较容易测准。因此，渗透压测定法常被用来求算高分子化合物的摩尔质量。

6.9　活度及活度系数的测定

6.9.1　蒸气压法

6.9.1.1　非理想液体混合物

若与液体混合物相平衡的气相为实际气体，根据式(6－72)，任一组分 B 的活度为

$$a_B = \frac{f_B}{f_B^\ominus} = \frac{f_B}{p_B^\ominus} = \frac{f_B}{p_B^*} \tag{6-102}$$

若气相为理想气体，根据式(6－70)则有

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^\ominus} = \frac{y_B p}{p_B^*} \tag{6-103}$$

$$\gamma_B = \frac{y_B p}{x_B p_B^*} \tag{6-104}$$

测定气相蒸气压 p 及气相组成 y_B,液相组成 x_B,即可求得活度及活度系数。

6.9.1.2 非电解质溶液

1. 溶剂

若气相为实际气体

$$a_A = \frac{f_A}{p_A^*} \tag{6-105}$$

若气相为理想气体

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \tag{6-106}$$

2. 溶质

若气相为实际气体,根据式(6-88),则有

$$a_{B,x} = \frac{f_B}{f_B^{\ominus}} = \frac{f_B}{K_{x,B}} \tag{6-107}$$

若气相为理想气体,则有

$$a_{B,x} = \frac{p_B}{p_B^{\ominus}} = \frac{p_B}{K_{x,B}} \tag{6-108}$$

$$\gamma_{B,x} = \frac{a_{B,x}}{x_B} \tag{6-109}$$

若溶质浓度标度为质量摩尔浓度时,根据式(6-89)分别有

$$a_{B,m} = \frac{f_B}{K_{m,B}} \quad 或 \quad a_{B,m} = \frac{p_B}{K_{m,B}} \tag{6-110}$$

$$\gamma_{B,m} = \frac{a_{B,m}}{m_B/m^{\ominus}} \tag{6-111}$$

6.9.2 溶质与溶剂活度的相互求算

通过 Gibbs-Duhem 方程溶质和溶剂的活度系数及活度可相互间进行换算。对溶剂 A 和溶质 B 组成的二元体系,在 T,p 一定时 Gibbs-Duhem 方程为

$$x_A \mathrm{d}\mu_A + x_B \mathrm{d}\mu_B = 0$$

$$x_A \mathrm{d}\ln a_A + x_B \mathrm{d}\ln a_B = 0$$

$$\mathrm{d}\ln a_A = -\frac{x_B}{x_A}\mathrm{d}\ln a_B \tag{6-112}$$

由于 $x_A + x_B = 1$, $dx_A = -dx_B$, 故

$$\frac{dx_A}{x_A} = -\frac{dx_B}{x_A} = -\frac{x_B}{x_A}\frac{dx_B}{x_B}$$

$$d\ln x_A = -\frac{x_B}{x_A}d\ln x_B \qquad (6-113)$$

式(6－112)减去式(6－113)得

$$d\ln\gamma_A = -\frac{x_B}{x_A}d\ln\gamma_B \qquad (6-114)$$

从无限稀积分到某一浓度，无限稀时具有理想稀溶液性质。溶剂遵守拉乌尔定律，$a_A = x_A$, $\gamma_A = 1$。溶质遵守亨利定律，$a_B = x_B$, $\gamma_B = 1$。积分式(6－114)得

$$\ln\gamma_A = -\int_0^{\ln\gamma_B}\frac{x_B}{x_A}d\ln\gamma_B \qquad (6-115)$$

作 x_B/x_A-$\ln\gamma_B$ 图，由曲线下面积求得不同浓度下的 γ_A，进而求 a_A，实现由溶质活度求溶剂活度。

反过来，也可从式(6－113)求 γ_B

$$d\ln\gamma_B = -\frac{x_A}{x_B}d\ln\gamma_A \qquad (6-116)$$

若积分下限仍为无限稀，但由于 $x_B \to 0$ 时，$x_A/x_B \to \infty$，直接积分有困难，为此在稀溶液范围内任选一参考点 x'_B，且暂用下限 x'_B 代替无限稀($x_B \to 0$)时的下限，积分式(6－116)得

$$\ln\frac{\gamma_B}{\gamma'_B} = -\int_{\ln\gamma'_A}^{\ln\gamma_A}\frac{x_A}{x_B}d\ln\gamma_A \qquad (6-117)$$

用图解积分求得某一浓度下的 γ_B/γ'_B 值，要求得 γ_B 值，必须还得求出 γ'_B 值，为此，固定 x'_B(任选)，取一系列 x_B 时的 $\ln\dfrac{\gamma_B}{\gamma'_B}$ 值，以 $\ln\dfrac{\gamma_B}{\gamma'_B}$ 对 x_B 作图，外推至 $x_B = 0$时

$$\ln\left(\frac{\gamma_B}{\gamma'_B}\right)_{x_B\to 0} = \ln\left(\frac{1}{\gamma'_B}\right) \qquad (x_B \to 0\ 时, \gamma_B = 1)$$

由直线截距求得 γ'_B，进而求得 γ_B 及 $a_B = \gamma_B x_B$。

6.9.3 凝固降低法

根据式(6－94)

$$\ln a_A = \frac{\Delta_s^l H_{m,A}^*}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right)$$

从实验测得凝固点降低值,即可求得该浓度下的溶剂活度 a_A。

6.9.4 由分配定律求溶质活度

在恒温恒压条件下,如果一个物质溶解在两个同时存在互不相溶的液体中达到平衡时,该物质在两相中浓度之比为常数,此称为 Nernst 分配定律。即在低浓度时有

$$\frac{c_i^{\alpha}}{c_i^{\beta}} = K(T)$$

式中分配系数 K 仅是温度的函数,与浓度无关,可由实验测得。在高浓度时有

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

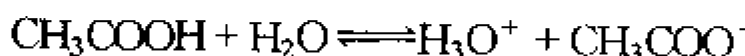
$$\mu_i^{\ominus}(\alpha,T) + RT\ln a_i^{\alpha} = \mu_i^{\ominus}(\beta,T) + RT\ln a_i^{\beta}$$

$$\frac{a_i^{\alpha}}{a_i^{\beta}} = e^{\frac{\mu_i^{\ominus}(\beta,T)-\mu_i^{\ominus}(\alpha,T)}{RT}} = K(T) \qquad (6-118)$$

实验上通过低浓度时测得的分配系数 $K(T)$,根据式(6-118),若已知 a_i^{α} 即可求得 a_i^{β}。

6.10 电解质溶液

对一定溶剂来说,在中等浓度下根据溶液的导电性,电解质又可分为弱电解质和强电解质两大类。例如,对以水作为溶剂来说,NH_3、CO_2、CH_3COOH 等是弱电解质;HCl、H_2SO_4、$MgSO_4$、$NaCl$、KCl 等是强电解质。有些物质在纯固态时就处于离子状态,例如 $NaCl$、KCl 等晶体是由正离子和负离子构成的,称为真正电解质。但是也有一些电解质在纯态时不是处于离子状态,而是处于分子状态。例如,HCl、CH_3COOH 等,称为潜在电解质(potential electrolyte),当它们溶于溶剂(水)后,与溶剂起作用而形成正负两种离子。例如 CH_3COOH 与 H_2O 作用



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

形成氢离子和醋酸根离子。

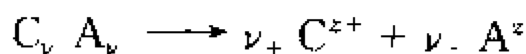
6.10.1 电解质溶液理论简介

电解质溶液理论最早是由 Arrhenins 提出的弱电解质的电离理论,因此,在1903 年瑞典化学家 S. Arrhenius 获得诺贝尔化学奖。1923 年,Hückel 根据大量实验事实提出了强电解质的离子互吸理论。该理论认为,强电解质在水溶液中是完全解离的,强电解质溶液对理想溶液的偏差完全是由于离子间库仑作用力所引起的,并得到电解质活度系数的 Dubye-Hückel 极限公式。1927 年,Onsager 发展了

Debye-Hückel理论，把它推广到不可逆过程，称为 Onsager 电导理论。此后，在 Debye-Hückel-Onsager理论的基础上发展起来的离子缔合理论和离子水化理论。特别是 20 世纪 70 年代由美国著名物理化学家 K.S.pitzer 提出的 Pitzer-Debye-Hückel 离子作用模型。该模型抛弃了离子间没有斥力的假设，认为在电解质溶液中离子之间除了长程静电作用外，存在短程“硬心效应”。同时在溶液中，三离子间存在相互作用。由此出发，在 Pitzer 模型中，将电解质溶液的渗透系数和活度系数看作是溶液中的各单独电解质参数（Pitzer 参数）的函数。

6.10.2 电解质的活度及活度系数

为了简单起见，考虑由溶剂 A 和一种电解质 B 所组成的强电解质溶液，在这种电解质溶液中只存在一种正离子和一种负离子。令电解质 B 的分子式为 $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$，在溶液中完全电离而形成 C^{z+} 和 A^{z-} 两种正负离子



$$C_{\nu_+}A_{\nu_-} \longrightarrow \nu_+ C^{z+} + \nu_- A^{z-}$$

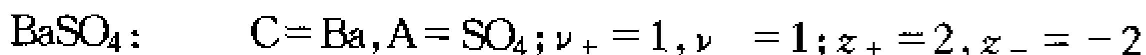
式中 z 为离子的电荷数，ν_+ 和 ν_- 分别为构成电解质 B 的正负离子的数目。例如，对于 NaCl、$Ba(NO_3)_2$ 和 $BaSO_4$ 来说



NaCl：　$C=Na, A=Cl; \nu_+=1, \nu_-=1; z_+=1, z_-=-1$



$Ba(NO_3)_2$：　$C=Ba, A=NO_3; \nu_+=1, \nu_-=2; z_+=2, z_-=-1$



$BaSO_4$：　$C=Ba, A=SO_4; \nu_+=1, \nu_-=1; z_+=2, z_-=-2$

根据 z_+ 和 z_- 的数目，我们称 NaCl、KCl 等为 1－1 型电解质，$Ba(NO_3)_2$、$BaCl_2$、$CaCl_2$ 等为 2－1 型电解质，Na_2SO_4、K_2SO_4 等为 1－2 型电解质，$MgSO_4$、$BaSO_4$ 等为 2－2 型电解质，Na_3PO_4 等为 1－3 型电解质，等等。

上述溶液中在没有形成离子对的情况下，溶剂 A，正离子，负离子的物质的量分别为 n_A, n_+, n_-。根据 Gibbs 方程，应有

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_-$$

如果没有形成离子对，则

$$n_+ = \nu_+ n_B \quad n_- = \nu_- n_B$$

因此，$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + (\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-)dn_B$ 电解质溶液中溶剂 A 的化学势 μ_A 的表达式仍为式(6－84)。溶质电解质 B 的化学势为

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A} = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \qquad (6-119)$$

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln a_B \qquad (6-120)$$

$$\mu_+(\text{正离子}, T, p, m_B) = \mu_+^{\ominus}(T) + RT\ln a_+$$

$$= \mu_+^{\ominus}(T) + RT\ln\left(\gamma_+ \frac{m_+}{m^{\ominus}}\right) \qquad (6-121)$$

$$\mu_{-}(\text{负离子}, T, p, m_B) = \mu_{-}^{\ominus}(T) + RT\ln a_{-}$$

$$= \mu_{-}^{\ominus}(T) + RT\ln\left(\gamma_{-}\frac{m_{-}}{m^{\ominus}}\right) \qquad (6-122)$$

从上两式可看出,正离子(或负离子)的标准态是溶液温度 T,在标准压力 $p^{\ominus}$下,m_{+}(或 m_{-}) $= m^{\ominus} = 1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,$\gamma_{+} = \gamma_{+}^{\infty} = 1$(或 $\gamma_{-} = \gamma_{-}^{\infty} = 1$)的假想溶液。式中

$$m_{+} = \nu_{+} m \qquad m_{-} = \nu_{-} m \qquad (6-123)$$

式(6-119)可表示为

$$\mu_B = (\nu_{+}\mu_{+}^{\ominus} + \nu_{-}\mu_{-}^{\ominus}) + RT\ln\left[\left(\gamma_{+}\frac{m_{+}}{m^{\ominus}}\right)^{\nu_{+}}\left(\gamma_{-}\frac{m_{-}}{m^{\ominus}}\right)^{\nu_{-}}\right]$$

$$= \mu_B^{\ominus} + RT\ln\left[\left(\gamma_{+}\frac{m_{+}}{m^{\ominus}}\right)^{\nu_{+}}\left(\gamma_{-}\frac{m_{-}}{m^{\ominus}}\right)^{\nu_{-}}\right] \qquad (6-124)$$

由于单个离子不能单独存在,γ_{+},γ_{-} 不能从实验上单独求出。为此我们定义

$$\nu \equiv \nu_{+} + \nu_{-} \qquad \nu_{\pm}^{\nu} \equiv \nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}}$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} \equiv \gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}} \qquad m_{\pm}^{\nu} \equiv m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}} \qquad a_{\pm}^{\nu} \equiv a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}}$$

式中 $\gamma_{\pm}$,$m_{\pm}$,$a_{\pm}$分别为电解质的平均离子活度系数,平均离子质量摩尔浓度和平均离子活度。它们之间的关系仍为

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm}\left(\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)$$

这样,式(6-124)可表示为

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln\left[\gamma_{\pm}^{\nu}\left(\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^{\nu}\right]$$

$$= \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln a_{\pm}^{\nu} \qquad (6-125)$$

比较式(6-120)和(6-125)可得

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} \qquad (6-126)$$

从式(6-125)可看出,电解质溶液中电解质 B 的标准态是溶液温度 T,标准压力 $p^{\ominus}$下,$m_{\pm} = m^{\ominus} = 1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,$\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}^{\infty} = 1$ 的假想溶液。从式(6-126)可看出,只要求出 $\gamma_{\pm}$,就能求得电解质的活度。由于电解质溶液中正负离子间存在着长距离的强作用力(库仑引力),故在极稀的溶液中也不能忽略这种作用力。因此在研究电解质溶液时必须用到活度系数,理想稀溶液的概念不适用于电解质溶液。电解质溶液活度系数 $\gamma_{\pm}$的实验测定将在第 12 章电化学可逆电池电动势部分讨论。下面介绍半经验的 Debye-Hückel 极限公式求 $\gamma_{\pm}$的方法。

6.10.3 Debye-Hückel 极限公式

1923 年 Debye 和 Hückel 两人用简单的模型，从统计力学导出电解质溶液中离子活度系数 γ_+ 和 γ_- 的理论表达式，进而得到电解质平均活度系数 $\gamma_\pm$ 的求算公式。

6.10.3.1 理论模型

1923 年 P. Debye 和 E. Hückel 提出一个电解质溶液的简单模型，其基本假设如下：

(1) 强电解质在溶液中是完全离解为离子的。离子可看作不可穿透的带电圆球，其平均有效直径为 a，这也是正负离子可接近的极限距离。在极稀溶液中，离子可视作点电荷。

(2) 在极稀溶液中，离子间的作用力只是静电引力，忽略离子间的斥力。静电引力只依赖于离子的电荷和离子间的距离，而与离子的化学性质无关。离子间的静电引力所产生的位能小于离子热运动能 kT。

(3) 在电解质溶液中，离子被其异号离子氛所包围。

(4) 电解质溶液偏离理想溶液的原因，完全由于离子间静电作用所引起，离子与溶剂分子间的作用力，以及离子间除静电力以外的其他作用力均不引起溶液的非理想性。

对理想混合物，有

$$\mu_i(\text{理想}) = \mu_i^\ominus + RT\ln x_i$$

对电解质溶液，有

$$\mu_i(\text{电}) = \mu_i^\ominus + RT\ln x_i + RT\ln\gamma_i$$

两式相减得

$$\Delta\mu = \mu_i(\text{电}) - \mu_i(\text{理想}) = RT\ln\gamma_i \qquad (6-127)$$

根据化学势的定义，μ_i(理想)是恒温恒压条件下，将 1mol 不带电的(假设) i 离子移到理想混合物中所引起的自由能变化。μ_i(电)是恒温恒压条件下，将 1mol 带电的 i 离子移到与理想混合物有相同组成的电解质溶液中所引起的自由能变化。$\Delta\mu$ 就是上述两过程的摩尔自由能之差。对后一过程，可以设想先将 1mol 不带电的离子加入电解质溶液中，由于不带电的离子与其他离子没有相互作用，这就好比将不带电的离子加入理想混合物中一样，然后再使溶液中不带电的离子荷电。这样，这两个过程的摩尔自由能之差就等于荷电过程所引起的自由能变化 ΔG_e，即

$$\Delta\mu = \Delta G_e \qquad (6-128)$$

设第 i 种离子的电荷为 z_ie，并以它作为离子氛的中心离子。ΔG_e 应等于在离

子氛存在条件下,使中心离子由电荷为零变为 $z_i e$ 所需作的电功 W_e,即

$$\Delta G_e = W_e \tag{6-129}$$

将式(6-127)和(6-129)代入式(6-128)得

$$\ln \gamma_i = \frac{W_e}{RT} \tag{6-130}$$

要求算 W_e,必须首先求出离子氛的电位。

6.10.3.2　离子氛的电位

设电解质溶液中含有 1,2,…,j 种离子,相应的浓度分别为 $n_1^0, n_2^0, \cdots, n_j^0$,离子的电荷分别为 $z_1 e, z_2 e, \cdots, z_j e$。选定溶液中 A 点的一个正离子 i 作为坐标的中心,i 离子的直径为 a,在距中心离子 γ 处,有一小体积元 $\mathrm{d}V$。A 点的正离子 i 及溶液中其他离子在 $\mathrm{d}V$ 处产生的电位为 ψ。我们先求 ψ 值。设溶液中单位体积内 j 种离子的平均数为 n_j^0,这相当于不存在离子氛的溶液中的离子数。n_j^0 处的电位可当作零。考虑到离子的热运动,假设在 $\mathrm{d}V$ 体积内,离子的分布遵守 Boltmann 分布定律。在 $\mathrm{d}V$ 处的电位 ψ 作用下,单位体积内第 j 种离子的分布数应为

$$n_j = n_j^0 \exp(-z_j e\psi / kT) \tag{6-131}$$

式中 $z_j e\psi$ 是把一个具有 $z_j e$ 电荷的离子从电位等于零的地方(即无穷远处)移到 $\mathrm{d}V$ 内所需作的功。在 $\mathrm{d}V$ 内,j 种离子的电荷密度为 $z_j e n_j$。因此,$\mathrm{d}V$ 内的平均电荷密度 $\rho(r)$ 应是各种离子电荷密度的总和

$$\rho(r) = \sum_j z_j e n_j \tag{6-132}$$

将式(6-131)代入式(6-132)得

$$\rho(r) = \sum_j z_j e n_j^0 \exp(-z_j e\psi / kT) \tag{6-133}$$

在极稀电解质溶液中,离子间平均距离较大,ψ 较小。根据假设,离子间相互吸引所产生的位能小于离子热运动的功能,即 $z_j e\psi \ll kT$,$\frac{z_j e\psi}{kT} \ll 1$。根据数学公式,当 x 很小时,e^{-x} 可展开成级数

$$\mathrm{e}^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \cdots = 1 - x \tag{6-134}$$

因此,式(6-134)可表示为

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \sum_j z_j e n_j^0 \left(1 - \frac{z_j e\psi}{kT}\right) \\ &= \sum_j z_j e n_j^0 - \frac{e^2\psi}{RT}\sum_j n_j^0 z_j^2\end{aligned} \tag{6-135}$$

由于整个电解质溶液是电中性的，应有

$$\sum_j z_j e n_j^0 = 0$$

故式(6－135)可写为

$$\rho(r) = -\frac{e^2\psi}{kT}\sum_j n_j^0 z_j^2 \qquad (6-136)$$

式(6－136)给出了某点电荷密度 $\rho(r)$ 与该点电位 ψ 之间的关系。

若令 m_j 为 j 种离子的质量摩尔浓度，d 是溶液的密度，则有

$$n_j^0 = m_j L d$$

根据离子强度 I 的定义式

$$I \equiv \frac{1}{2}\sum_j m_j z_j^2$$

则式(6－136)可表示为

$$\rho(r) = -\frac{2de^2 LI\psi}{kT} \qquad (6-137)$$

由于中心离子是球状的，其周围的电荷分布是球形对称的。根据物理学中的 Poisson 公式，某一点的电荷密度 $\rho(r)$ 与该点的电位 ψ 之间的关系为

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0\varepsilon_A} \qquad (r \geqslant a) \qquad (6-138)$$

式中 ε_A 是溶剂的介电常数，ε_0 是真空电容率。电位 ψ 只是离子间距离 r 的函数，故可将直角坐标的 Poisson 公式转变为球坐标方程

$$\frac{1}{r}\cdot\frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0\varepsilon_A} \qquad (r \geqslant a) \qquad (6-139)$$

将式(6－137)代入式(6－139)得

$$\frac{1}{r}\cdot\frac{d^2(r\mu)}{dr^2} = \frac{2de^2 LI}{\varepsilon_0\varepsilon_A kT}\cdot\psi \qquad (r \geqslant a) \qquad (6-140)$$

令 $\beta^2 = \dfrac{2de^2 LI}{\varepsilon_0\varepsilon_A kT}$，则

$$\frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = \beta^2(r\psi) \qquad (r \geqslant a) \qquad (6-141)$$

式(6－141)是一个二阶微分方程，它的通解是

$$r\psi = c_1 e^{-\beta r} + c_2 e^{\beta r}$$

或

$$\psi = \frac{c_1}{r}e^{-\beta r} + \frac{c_2}{r}e^{\beta r} \qquad (r \geqslant a) \qquad (6-142)$$

式中 c_1、c_2 均为常数，可从边界条件来确定。当 $r\to\infty$ 时，$\psi\to 0$，要满足这一边界

条件,c_2 必为零。因此

$$\psi = \frac{c_1}{r}e^{-\beta r} \qquad (r \geqslant a) \tag{6-143}$$

由于假设中心离子是正离子 ez_+。故距离中心离子为 $r \to r + \mathrm{d}r$ 的球壳内的净电荷一定是负的,其电荷值为 $4\pi r^2\rho(r)\mathrm{d}r$。但整个电解质溶液是电中性的,围绕中心离子的球壳内的所有正负离子的净电荷,应等于中心离子的电荷,但符号相反,即

$$\int_a^\infty 4\pi r^2\rho(r)\mathrm{d}r = -ez_+ \tag{6-144}$$

将式(6-143)代入(6-137)得

$$\rho(r) = -\frac{2de^2LI}{kT} \cdot \frac{c_1}{r}e^{-\beta r} \tag{6-145}$$

将 β^2 的定义式代入式(6-145)得

$$\rho(r) = -c_1\varepsilon_0\varepsilon_A\beta^2 \cdot \frac{e^{-\beta r}}{r} \tag{6-146}$$

将式(6-143)代入(6-137)得

$$4\pi c_1\beta^2\varepsilon_0\varepsilon_A\int_a^\infty re^{-\beta r}\mathrm{d}r = ez_+ \tag{6-147}$$

利用分部积分公式 $\int u\mathrm{d}v = uv - \int v\mathrm{d}u$,令 $u = r$,$\mathrm{d}v = e^{-\beta r}\mathrm{d}r = \mathrm{d}\left(-\frac{1}{\beta}e^{-\beta r}\right)$,则

$$\begin{aligned}\int_a^\infty re^{-\beta r}\mathrm{d}r &= -\frac{r}{\beta}e^{-\beta r}\Big|_a^\infty - \int_a^\infty\left(-\frac{1}{\beta}e^{-\beta r}\right)\mathrm{d}r \\ &= \frac{a}{\beta}e^{-\beta a}\mathrm{d}r - \int_a^\infty \mathrm{d}\left(\frac{1}{\beta^2}e^{-\beta r}\right) \\ &= \frac{a}{\beta}e^{-\beta a} + \frac{1}{\beta^2}e^{-\beta a}\end{aligned} \tag{6-148}$$

将式(6-148)代入式(6-147)得

$$4\pi c_1\varepsilon_0\varepsilon_A e^{-\beta a}(1 + \beta a) = z_+e$$

$$c_1 = \frac{z_+e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_A} \cdot \frac{e^{\beta a}}{1 + \beta a} \tag{6-149}$$

将式(6-149)代入式(6-143)得

$$\psi = \frac{z_+e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_A} \cdot \frac{e^{\beta a}}{1 + \beta a} \cdot \frac{e^{-\beta r}}{r} \tag{6-150}$$

式中 ψ 就是距离中心离子 r 的 $\mathrm{d}V$ 体积元处的电位。根据静电学中的电位叠加原理,电位 ψ 应是中心离子在该处引起的电位 ψ_i 与溶液中所有其他离子在该处引起的电位 ϕ 的总和

$$\psi = \psi_i + \phi \tag{6-151}$$

由物理学知道，中心离子 z_+e 在距离 r 处产生的电位为

$$\psi_i = \frac{z_+ e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_A r} \tag{6-152}$$

将式(6－151)减(6－152)得

$$\phi = \frac{z_+ e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_A r}\left(\frac{e^{\beta a}\cdot e^{-\beta r}}{1+\beta a} - 1\right) \tag{6-153}$$

ϕ 是溶液中除中心离子以外的所有其他离子在 r 处所产生的电位，式(6－153)在 r 从 $a-\infty$ 范围内均适用。因为离子不可能进入 $r<a$ 范围内，所以 $r<a$ 内的电位就等于 $r=a$ 处的电位。因此，溶液中所有其他离子在 $r=a$ 处产生的电位为

$$\begin{aligned}\phi(a) &= \frac{z_+ e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_A a}\left(\frac{1}{1+\beta a} - 1\right) \\ &= -\frac{z_+ e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_A}\cdot\frac{\beta}{1+\beta a} \\ &= -\frac{z_+ e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_A}\cdot\frac{1}{\dfrac{1}{\beta}+a}\end{aligned} \tag{6-154}$$

虽然 $\phi(a)$ 是溶液中所有其他离子在中心离子处产生的电位，但实际上只有包围中心离子的离子氛中的离子的贡献最大，更远的离子的贡献很小，可忽略不计。因此，$\phi(a)$ 可看作围绕中心离子的离子氛的电位。$1/\beta$ 就是离子氛的厚度，称为Debye屏蔽长度(screening length)。

6.10.3.3　Debye-Hückel 极限公式

有了离子氛电位的表达式，就能计算使中心离子带电过程所需作的电功 W_e。带电过程的始态是中心离子的电荷为零，终态是中心离子的电荷为 z_+e。在中心离子处的电位为 $\phi(a)$，设带电过程中使中心离子带有 $\mathrm{d}q$ 的电量所需作的电功为

$$\mathrm{d}W_e = \phi(a)\mathrm{d}q$$

使 1mol 离子带电 z_+e 所需作的电功为

$$W_e = L\int_0^{z_+e}\phi(a)\mathrm{d}q \tag{6-155}$$

将式(6－154)中的 z_+e 换成电量 q，代入式(6－155)得

$$\begin{aligned}W_e &= L\int_0^{z_+e}\left(-\frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_A}\cdot\frac{\beta}{1+\beta a}\right)\mathrm{d}q \\ &= -\frac{e^2 z_+^2 L\beta}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_A(1+\beta a)}\end{aligned} \tag{6-156}$$

将式(6－156)代入式(6－130)得

$$\ln\gamma_i = \frac{Le^2 z_i^2 \beta}{8\pi RT\varepsilon_0\varepsilon_A(1+\beta a)} \tag{6-157}$$

在极稀溶液中,溶液密度 d 可近似地用溶剂密度 ρ_A 代替,则

$$\beta = \left(\frac{2\rho_A e^2 L}{\varepsilon_0\varepsilon_A kT}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{I} \tag{6-158}$$

将式(6－158)代入式(6－130),并令

$$B \equiv \left(\frac{2\rho_A e^2 L}{\varepsilon_0\varepsilon_A kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$A \equiv (2\pi L\rho_A)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_A kT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

则得

$$\ln\gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+\beta a\sqrt{I}} \tag{6-159}$$

式(6－159)称为 Debye-Hückel 极限公式,虽然它给出了每个离子的活度系数的表示式,但因我们无法从实验上单独测定 γ_+ 或 γ_-,故还需将它变成用离子的平均活度系数 $\gamma_\pm$ 表示的形式。

$$\gamma_\pm \equiv (\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

$$\ln\gamma_\pm = \frac{\nu_+\ln\gamma_+ + \gamma_-\ln\gamma_-}{\nu_+ + \nu_-} \tag{6-160}$$

因为电解质溶液是电中性的,所以

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$$

$$\nu_+ z_+ = -\nu_- z_-$$

$$\nu_+ z_+^2 = -\nu_- z_- z_+$$

$$\nu_- z_-^2 = -\nu_+ z_- z_+$$

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = -z_+ z_-(\nu_+ + \nu_-) = z_+|z_-|(\nu_+ + \nu_-)$$

因为 z_- 是负值。将式(6－159)代入式(6－160),得

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu_+ + \nu_-}\left(\frac{A\sqrt{I_m}}{1+Ba\sqrt{I_m}}\right)$$

$$= -z_+|z_-|\left(\frac{A\sqrt{I_m}}{1+Ba\sqrt{I_m}}\right) \tag{6-161}$$

若用SI单位,25℃ 和101325Pa, H_2O的 $\varepsilon_A = 78.40$, $\rho(H_2O) = 0.99705\times10^3$ kg·

m^{-3},则

$$A = 1.174(\mathrm{kg/mol})^{\frac{1}{2}}$$

$$B = 3.284 \times 10^{9}(\mathrm{kg/mol})^{\frac{1}{2}} \cdot \mathrm{m}^{-1}$$

平均离子直径 a 的数量级为 10^{-8}cm,因为

$$1\text{Å} \equiv 10^{-8}\mathrm{cm} = 10^{-10}\mathrm{m}$$

所以将 A 和 B 的数值代入式(6-161),a 的单位用 Å,变自然对数为常用对数,则式(6-161)变为

$$\lg\gamma_{\pm} = -0.509 z_{+} \mid z_{-} \mid \frac{\sqrt{I_m}}{1 + 0.328 a\sqrt{I_m}} \tag{6-162}$$

实验结果表明,在 $I_m<0.01$ 情况下,式(6-162)的计算结果与实验值符合得较好。如果 a 值选得合适,则可适用至 $I_m=0.1$。在极稀溶液中,I_m 值很小,式(6-162)中的分母项 $0.328a\sqrt{I_m}$ 与1相比,可忽略不计,因此式(6-162)可写成

$$\lg\gamma_{\pm} = -0.509 z_{+} \mid z_{-} \mid \sqrt{I_m} \tag{6-163}$$

式(6-163)适用于25℃和10^5Pa的极稀水溶液。

若选择标准态 $p^{\ominus}=10^5$Pa,在25℃极稀水溶液中,式(6-163)将变为

$$\lg\gamma_{\pm} = -0.5115 z_{+} \mid z_{-} \mid \sqrt{I_m} \tag{6-164}$$

例 6-3 利用式(6-163)计算25℃和101 325Pa时0.001m、0.01m和0.1m$CaCl_2$水溶液中$CaCl_2$的 $\gamma_{\pm}$。

解 $I_m = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2}(2^2 m_{+} + 1^2 m_{-})$

由于$CaCl_2$在水中完全电离,并且不形成离子对,所以 $m_{+}=m_B$,$m_{-}=2m_B$,

$$I_m = \frac{1}{2}(4m_B + 2m_B) = 3m_B$$

代入式(6-163)得

$$\lg\gamma_{\pm} = -1.767\sqrt{m_B}$$

代入相应的 m_B 值得

$$m_B = 0.001 \quad \gamma_{\pm} = 0.885(0.89)$$

$$m_B = 0.01 \quad \gamma_{\pm} = 0.707(0.73)$$

$$m_B = 0.1 \quad \gamma_{\pm} = 0.435(0.52)$$

括号内的数值为实验值。

6.11　多组分体系中组分的热力学函数的规定值

6.11.1　组分 B 的偏摩尔量

在第四章中我们介绍了纯物质的热力学函数的规定值，在这节中我们着重讨论多组分体系中组分 B 的偏摩尔量 G_B、H_B 和 S_B 的规定值。对于混合物来说，混合物中组分的标准态就是纯组分，组分 B 的化学势 $\mu_B(T,p,x_C)$ 为

$$\mu_B(T,p,x_C) = \mu_B^*(T) + RT\ln(f_Bx_B)$$

这里我们假定 $p \approx p^\ominus$，忽略了式中的积分项。对于纯物质来说，$\mu_B^* = G_B^*$(纯组分 B 的摩尔吉氏自由能)。纯物质的标准热力学函数的规定值已经确定，所以利用上式，就可以知道已知组成的混合物中组分 B 的 $\mu_B = G_B$ 值。通过热力学关系式 $S_B = -(\partial G_B/\partial T)_{p,n}$ 和 $H_B = G_B - TS_B$，也可以求出相应组成的 S_B 和 H_B 值。因此，混合物中组分的热力学函数的规定值可以从纯物质的规定值求出。

对于溶液来说，溶液中组分的标准态有溶剂和溶质之分。对于溶剂来说，其标准态就是纯溶剂，所以其热力学函数 μ_A 等的规定值已如上所述，可按混合物中组分的求算方式求出。但是，对于溶质来说，欲求 $\mu_B^\ominus(T)$ 的规定值，必须知道溶质在溶剂中的溶解度数据。对于一个饱和溶液来说，根据相平衡条件，应有

$$\mu_B^*(S,T,p) = G_B^*(S,T,p) = \mu_B(\text{sat},T,p)$$

式中 $\mu_B(\text{sat},T,p)$ 代表饱和溶液中组分 B 的化学势。根据溶液中溶质 B 的化学势公式，应有

$$\begin{aligned}\mu_B^*(S,T,p) &= \mu_B(\text{sat},T,p)\\ &= \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(\gamma_B m_B^{\text{sat}}/m^\ominus)\end{aligned} \qquad (6-165)$$

这里我们假定 $p \approx p^\ominus$，忽略了式中的积分项。式中 m_B^{sat} 和 γ_B 分别为在 T 和 p 下饱和溶液中溶质 B 的质量摩尔浓度(即溶解度)和活度系数。利用式(6-165)，可求出 $\mu_B^\ominus(T)$ 值，它是溶液中溶质 B 的标准偏摩尔吉氏自由能的规定值。

6.11.2　溶质 B 的标准偏摩尔生成函数

在热力学函数表中所列的数据均为标准摩尔生成热和标准摩尔生成吉氏自由能的数值。为此，我们定义溶液中溶质 B 的标准偏摩尔生成吉氏自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{B, soln},T)$ 为在温度 T 和 $p^\ominus$ 下，溶质 B 在溶剂 A 中的标准偏摩尔吉氏自由能 $\mu_B^\ominus(T,p^\ominus)$ 减去形成 1mol 溶质 B 所需的纯单质的标准吉氏自由能之和，即

$$\Delta_f G_B^\ominus(\text{B,soln},T) \equiv \mu_B^\ominus(T) - G_e^\ominus(T) \qquad (6-166)$$

式中 $G_e^\ominus(T)$ 代表形成 1mol 溶质 B 所需的纯单质的标准吉氏自由能之和。同样，溶液中溶质 B 的标准偏摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B,soln},T)$ 可定义为

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{B},\mathrm{soln},T) \equiv H_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T) - H_e^{\ominus}(T) \qquad (6-167)$$

对于纯态溶质(即纯物质)B,已定义为

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B},T,p^{\ominus}) \equiv G_{\mathrm{B}}^*(T,p^{\ominus}) - G_e^{\ominus}(T)$$

根据式(6-165),$p=p^{\ominus}$,应有

$$G_{\mathrm{B}}^*(ST,p^{\ominus}) = \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T) + RT\ln(\gamma_{\mathrm{B}} m_{\mathrm{B}}^{\mathrm{sat}}/m^{\ominus})$$

因此

$$\begin{aligned}\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B},\mathrm{soln},T) &= \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T) - G_e^{\ominus}(T)\\ &= G_{\mathrm{B}}^*(T) - RT\ln(\gamma_{\mathrm{B}} m_{\mathrm{B}}^{\mathrm{sat}}/m^{\ominus}) - G_e^{\ominus}(T)\\ &= \Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B},T) - RT\ln(\gamma_{\mathrm{B}} m_{\mathrm{B}}^{\mathrm{sat}}/m^{\ominus}) \qquad (6-168)\end{aligned}$$

利用式(6-168),就可以用从表中查得的纯物质B的标准摩尔生成吉氏自由能数值和溶质B在溶剂A中的标准溶解度数据,求算溶液中溶质B的标准偏摩尔生成吉氏自由能值。

溶液中溶质B的标准偏摩尔生成焓为

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{B},\mathrm{soln},T) &\equiv H_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T) - H_e^{\ominus}(T)\\ &= H_{\mathrm{B}}^{\infty}(T) - H_e^{\ominus}(T)\\ &= \Delta_{\mathrm{sol}} H_{\mathrm{m,B}}^{\mathrm{D},\infty} + H_{\mathrm{B}}^* - H_e^{\ominus}\\ &= \Delta_{\mathrm{sol}} H_{\mathrm{m,B}}^{\mathrm{D},\infty}(T) + \Delta_f H_m^{\ominus}(T) \qquad (6-169)\end{aligned}$$

这里我们应用了式(6-54)和(6-65)。利用式(6-169),就可从表中查得的$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{B},T)$和$\Delta_{\mathrm{sol}} H_{\mathrm{m,B}}^{\mathrm{D},\infty}(T)$值,求算$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{B},\mathrm{soln},T)$值。

例6-4 已知25℃和101 325Pa下:

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{HCl},\mathrm{g},298.15\mathrm{K}) = -92.3\mathrm{kJ/mol}$$

$$\Delta_{\mathrm{sol}} H_m^{\mathrm{D},\infty}(\mathrm{HCl},\mathrm{aq},298.15\mathrm{K}) = -75.1\mathrm{kJ/mol}$$

求算$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{HCl},\mathrm{aq},298.15\mathrm{K})$。

解 利用式(6-169)得

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{HCl},\mathrm{aq},298.15\mathrm{K}) = -92.3 + (-75.1) = -167.4\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

因为 $\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B},\mathrm{soln}) = \Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{B},\mathrm{soln}) - T\Delta_f S_m^{\ominus}(\mathrm{B},\mathrm{soln})$

$$\Delta_f S_m^{\ominus}(\mathrm{B},\mathrm{soln}) \equiv S_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T) - S_e^{\ominus}(T) \qquad (6-170)$$

利用式(6-170),从查得的$S_e^{\ominus}(T)$值,计算溶液中溶质B的标准摩尔熵$S_m^{\ominus}(\mathrm{B},\mathrm{soln},T)$。

例6-5 25℃和101 325Pa下蔗糖在水中的溶解度m^{sat}为$6.05\mathrm{mol\cdot mol^{-1}}$;蔗糖的活度系数$\gamma$为2.87;纯蔗糖的$\Delta_f G_m^{\ominus}(298.15\mathrm{K}) = -1\,544.3\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$;$\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\mathrm{K}) = -2\,221.7\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$;$S_m^{\ominus}(298.15\mathrm{K}) = 360.24\mathrm{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$;蔗糖在水中的无限稀微分溶解热$\Delta_{\mathrm{sol}} H_m^{\mathrm{D},\infty}(298.15\mathrm{K}) = 5.86\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。试计算蔗糖在

水溶液中的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ (B, aq, 298.15K)、$\Delta_f H_m^{\ominus}$ (B, aq, 298.15K) 和 $S_m^{\ominus}$ (B, aq, 298.15K)。

解　$\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B,aq,298.15K}) = \Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B,298.15K}) - RT\ln(\gamma_B m_B^{sat}/m^{\ominus})$

$$= -1544.3 - RT\ln(2.87 \times 6.05)$$

$$= -1551.4\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{B,aq,298.15K}) = \Delta_{sol} H_m^{D,\infty}(\mathrm{B,aq,298.15K}) + \Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{B,298.15K})$$

$$= 5.86 + (-2221.7)$$

$$= -2215.84\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f S_m^{\ominus}(\mathrm{B,aq,298.15K}) = \frac{(1551.4 - 2215.84)\times 10^3}{298.15}$$

$$= -2228.54\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$S_m^{\ominus}(\mathrm{B,aq,298.15K}) = -1868.3\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

6.11.3　单个离子的热力学函数规定值

对于电解质来说,同样有

$$\mu_B^*(T,p) = G_B^*(T,p) = \mu_B(\mathrm{sat},T,p)$$

$$= \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln(\gamma_B m_B^{sat}/m^{\ominus})^{\nu}$$

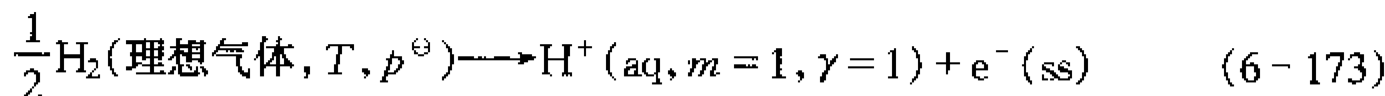
$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B,soln},T) = \Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B},T,p^{\ominus}) - RT\ln(\gamma_B m_B^{sat}/m^{\ominus})^{\nu} \quad (6-171)$$

因此,溶液中整个电解质的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$、$\Delta_f H_m^{\ominus}$ 和 $S_m^{\ominus}$ 均可按非电解质的方法求出。

如何求出单个离子的热力学函数的规定值呢? 由于无法从实验单独测定 $\mu_+^{\ominus}$ 或 $\mu_-^{\ominus}$,而只能求出整个电解质 B 的 $\mu_B^{\ominus}$。所以,人们规定水溶液中 H^+ 离子的 $\Delta_f G_m^{\ominus}(H^+,\mathrm{aq},T)$在任何温度下均为零,即

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(H^+,\mathrm{aq},T) \equiv 0 \quad (6-172)$$

这是下列反应的标准摩尔生成吉氏自由能



$$\frac{1}{2}H_2(\text{理想气体},T,p^{\ominus}) \longrightarrow H^+(\mathrm{aq},m=1,\gamma=1) + e^-(\mathrm{ss}) \quad (6-173)$$

式中 e^-(ss)代表在某种特殊标准态下的 1mol 电子。上列反应的 $\Delta_f G_m^{\ominus}(T)$实际上并非真正为零,当确定了 e^-(ss)的 $G_m^{\ominus}(T)$值后,$\Delta_f G_m^{\ominus}(T)$有一确定值。但是,为了有利于处理水溶液中离子反应的热力学性质,我们简单地取 H^+ 离子的 $\Delta_f G_m^{\ominus}(T)$为 0。不论 $\Delta_f G_m^{\ominus}(H^+,\mathrm{aq},T)$是否真正为零,在计算水溶液中离子反应的热力学函数变化时,均将被抵消。

由于 $d\Delta G^{\ominus}/dT = -\Delta S^{\ominus}$,故

$$\Delta_f S_m^{\ominus}(H^+,\mathrm{aq},T) = 0 \quad (6-174)$$

以及 $\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus + T\Delta_f S_m^\ominus$，故

$$\Delta_f H_m^\ominus(H^+, aq, T) = 0 \qquad (6-175)$$

在热力学函数表中，只列出 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$，而不列出 $\Delta_f S_m^\ominus$，所列的是 $S_m^\ominus$。因此，必须确定 $S_m^\ominus(H^+, aq, T)$值。由式(6－173)和(6－174)得

$$S_m^\ominus(H^+, aq, T) + S_m^\ominus(e^-, ss, T) = \frac{1}{2}S_m^\ominus(H_2, g, T)$$

规定
$$S_m^\ominus(H^+, aq, T) \equiv 0 \qquad (6-176)$$

因此
$$S_m^\ominus(e^-, ss, T) = \frac{1}{2}S_m^\ominus(H_2, g, T)$$

同样规定
$$C_{p,m}^\ominus(H^+, aq, T) \equiv 0 \qquad (6-177)$$

规定了 $H^+(aq)$的各个热力学函数值后，就可以确定相对于 $H^+(aq)$的水溶液中其他离子的热力学函数值如下：对于整个电解质 $B(C_{\nu+}A_{\nu-})$来说，$\mu_B^\ominus = \nu_+\mu_+^\ominus + \nu_-\mu_-^\ominus$，根据溶液中溶质 B 的标准摩尔生成吉氏自由能的定义

$$\Delta_f G_m^\ominus(B, soln, T) = \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) - G_e^\ominus(T)$$

则
$$\Delta_f G_m^\ominus(B, aq, T) = \nu_+(\mu_+^\ominus - G_{e(+)}^\ominus) + \nu_-(\mu_-^\ominus - G_{e(-)}^\ominus)$$
$$= \nu_+\Delta_f G_m^\ominus(C^{z+}, aq, T) + \nu_-\Delta_f G_m^\ominus(A^{z-}, aq, T) \qquad (6-178)$$

例如　$\Delta_f G_m^\ominus(BaCl_2, aq, T) = \Delta_f G_m^\ominus(Ba^{2+}, aq, T) + 2\Delta_f G_m^\ominus(Cl^-, aq, T)$

将 $\mu_B^\ominus = \nu_+\mu_+^\ominus + \nu_-\mu_-^\ominus$对 T 微分得

$$S_m^\ominus(B, aq, T) = \nu_+ S_m^\ominus(C^{z+}, aq, T) + \nu_- S_m^\ominus(A^{z-}, aq, T) \qquad (6-179)$$

同样可得

$$\Delta_f S_m^\ominus(B, aq, T) = \nu_+\Delta_f S_m^\ominus(C^{z+}, aq, T) + \nu_-\Delta_f S_m^\ominus(A^{z-}, aq, T) \qquad (6-180)$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(B, aq, T) = \nu_+\Delta_f H_m^\ominus(C^{z+}, aq, T) + \nu_-\Delta_f H_m^\ominus(A^{z-}, aq, T)$$

如上所述，电解质水溶液中整个电解质 B 的 $\Delta_f G_m^\ominus(B, aq, T)$、$\Delta_f H_m^\ominus(B, aq, T)$和 $\Delta_f S_m^\ominus(B, aq, T)$的数值均可由实验测得。规定了 $H^+(aq, T)$的标准热力学函数值为零后，测定了电解质 $H_{\nu+}A_{\nu-}$的热力学函数值，就可利用上列这些公式，求出任何负离子 $A^{z-}(aq, T)$的热力学函数值。再测定电解质 $C_{\nu+}A_{\nu-}(aq, T)$的热力学函数值，又可利用上列这些公式，求出正离子 C^{z+}的热力学函数值。在热力学函数表中所列的水溶液中离子的标准摩尔生成热、标准摩尔生成吉氏自由能和标准摩尔熵就是按上述规定方法求出的。显然，这些离子的规定值只适用于水溶液，而不适用于非水溶液，这一点必须特别注意。

例 6－6　已知 25℃ 和 101 325Pa 下

$$\Delta_f H_m^\ominus(NaCl, s) = -411.0 kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(HCl, aq) = -167.4 kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_{sol} H_m^{D,\infty}(NaCl, aq) = 3.9 kJ\cdot mol^{-1}$$

试求算 Cl^- 和 Na^+ 离子的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(aq, 298.15K)$

解　$\Delta_f H_m^{\ominus}(NaCl, aq) = \Delta_f H_m^{\ominus}(NaCl, s) + \Delta_{sol} H_m^{b,\infty}(NaCl, aq)$

$$= -411.0 + 3.9 = -407.1 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(HCl, aq) = \Delta_f H_m^{\ominus}(H^+, aq) + \Delta_f H_m^{\ominus}(Cl^-, aq)$$

$$= 0 + \Delta_f H_m^{\ominus}(Cl^-, aq)$$

$$= -167.4 kJ \cdot mol^{-1}$$

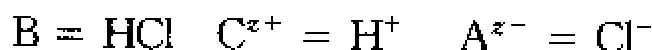
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(Cl^-, aq) = -167.4 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(NaCl, aq) = \Delta_f H_m^{\ominus}(Na^+, aq) + \Delta_f H_m^{\ominus}(Cl^-, aq)$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(Na^+, aq) = -407.1 - (-167.4) = -239.7 kJ \cdot mol^{-1}$$

例 6-7　实验测得 $\Delta_f G_m^{\ominus}(HCl, aq) = -131.29 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}(HCl, aq) = -167.07 kJ \cdot mol^{-1}$。已知 $S_m^{\ominus}(H_2, g, 298.15K) = 130.58 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$S_m^{\ominus}(Cl_2, g, 298.15K) = 222.96 J \cdot K^{-1} mol^{-1}$。试求算 Cl^- 离子的 $\Delta_f G_m^{\ominus}(Cl^-, aq, 298.15K)$、$\Delta_f H_m^{\ominus}(Cl^-, aq, 298.15K)$ 和 $S_m^{\ominus}(Cl^-, aq, 298.15K)$。

解　根据式(6-178)



$$B = HCl \quad C^{z+} = H^+ \quad A^{z-} = Cl^-$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(Cl^-, aq, 298.15K) = -131.29 kJ \cdot mol^{-1}$$

又根据式(6-100)

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(Cl^-, aq, 298.15K) = -167.07 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$T\Delta_f S_m^{\ominus}(HCl, aq, 298.15K) = \Delta_f H_m^{\ominus}(HCl, aq, 298.15K) - \Delta_f G_m^{\ominus}(HCl, aq, 298.15K)$$

$$\Delta_f S_m^{\ominus}(HCl, aq, 298.15K) = -120.00 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f S_m^{\ominus}(HCl, aq, 298.15K) = S_m^{\ominus}(HCl, aq, 298.15K) - \frac{1}{2} S_m^{\ominus}(H_2, g, 298.15K) - \frac{1}{2} S_m^{\ominus}(Cl_2, g, 298.15K)$$

$$S_m^{\ominus}(HCl, aq, 298.15K) = 56.78 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$= S_m^{\ominus}(H^+, aq, 298.15K) + S_m^{\ominus}(Cl^-, aq, 298.15K)$$

$$S_m^{\ominus}(Cl^-, aq, 298.15K) = 56.78 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

6.12　混合物和溶液统计力学

本节用统计力学方法讨论理想混合物和非理想混合物和溶液的性质，推导出理想混合物混合热力学函数的统计表达式，以及正规溶液的超额函数的统计表达式，从而解释正规溶液偏离 Raoult 定律的原因，以及理想稀溶液的性质。

6.12.1 理想混合物

用正则系综方法先求出理想混合物的正则配分函数，进而求出理想混合物的热力学函数与组成混合物的纯组分的热力学函数之差，就是理想混合物形成过程中热力学函数的改变值，简称为混合热力学函数。

6.12.1.1 理想混合物的正则配分函数

设理想混合物是由 N_A 个 A 种分子和 N_B 个 B 种分子组成的。由 N_A 个 A 种分子组成的纯液体 A 的正则配分函数为 Z_A，由 N_B 个 B 种分子组成的纯液体 B 的正则配分函数为 Z_B。所谓理想混合物就是 A 分子和 B 分子十分相似，A—A、B—B、A—B 分子间的相互作用是相同的。因此，理想混合物可看作是两种近独立定域粒子体系的混合物。理想混合物的正则配分函数 Z_{AB} 可表示为

$$Z_{AB} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B} Z_A \cdot Z_B \tag{6-181}$$

式中组合因子 $\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!\ N_B!}$ 是 N_A 个 A 分子和 N_B 个 B 分子在 (N_A+N_B) 个可区别的位置上，A 分子和 B 分子的位置交换而产生的排列方式数。

6.12.1.2 理想混合物混合热力学函数

1. 混合亥氏自由能 $\Delta_{mix}A$

根据亥氏自由能 A 的统计力学表达式 $A=-kT\ln Z$，理想混合物亥氏自由能的 A 为

$$A = -kT\ln Z_{AB} = -kT\ln\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} Z_A \cdot Z_B$$

纯液体 A 的亥氏自由能 A_A^* 为

$$A_A^* = -kT\ln Z_A$$

纯液体 B 的亥氏自由能 Z_B^* 为

$$A_B^* = -kT\ln Z_B$$

由 N_A 个 A 分子的纯液体 A 与 N_B 个 B 分子的纯液体 B 混合而成理想混合物的混合亥氏自由能 $\Delta_{mix}A$ 为

$$\Delta_{mix}A = A - (A_A^* + A_B^*) = -kT\ln\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}$$

应用 Stirling 公式得

$$\Delta_{mix}A = N_A kT\ln N_A + N_B kT\ln N_B - (N_A + N_B)kT\ln(N_A + N_B)$$

$$= kT\left[N_A\ln\frac{N_A}{N_A+N_B}+N_B\ln\frac{N_B}{N_A+N_B}\right]$$

$$= LkT\left[\frac{N_A}{L}\ln x_A+\frac{N_B}{L}\ln x_B\right]$$

$$= RT(n_A\ln x_A + n_B\ln x_B) \qquad (6-182)$$

式中 n_A 和 n_B 分别为纯液体 A 和 B 的物质的量(摩尔),x_A 和 x_B 分别为摩尔分数,L 为 Avogadro 常量。

2. 混合熵 $\Delta_{mix}S$

理想混合物的形成过程是一个恒容过程,即 $\Delta_{mix}V=0$。因此

$$\Delta_{mix}S = -\left(\frac{\partial\Delta_{mix}A}{\partial T}\right)_V$$

将式(6-182)代入上式得

$$\Delta_{mix}S = -R(n_A\ln x_A + n_B\ln x_B) \qquad (6-183)$$

3. 混合吉氏自由能 $\Delta_{mix}G$

根据 $\Delta_{mix}G=\Delta_{mix}H-T\Delta_{mix}S$,理想溶液的 $\Delta_{mix}H=0$,则有

$$\Delta_{mix}G = RT(n_A\ln x_A + n_B\ln x_B) \qquad (6-184)$$

这样就得到了与热力学相同的结果。由于理想混合物的形成过程中没有温度和体积变化,当然也没有压力变化,故 $\Delta(pV)=0$,$\Delta_{mix}G=\Delta_{mix}A$。

6.12.1.3　理想混合物中组分 i 的化学势

绝液体 A 的混合物自由能为

$$G_A^* = N_A\mu_A^* \qquad (6-185)$$

式中 μ_A^* 是一个纯 A 分子的化学势。

纯液体 B 的吉氏自由能为

$$G_B^* = N_B\mu_B^* \qquad (6-186)$$

式中 μ_B^* 是一个纯 B 分子的化学势。对凝聚体系可近似地认为体系的吉氏自由能等于其亥氏自由能,则有

$$A_A^* = G_A^* = N_A\mu_A^* \qquad (6-187)$$

$$A_B^* = G_B^* = N_B\mu_B^* \qquad (6-188)$$

理想混合物的亥氏自由能为

$$A = A_A^* + A_B^* + \Delta_{mix}A$$

将式(6-187)、(6-188)和(6-182)代入上式得

$$A = N_A\mu_A^* + N_B\mu_B^* + N_AkT\ln x_A + N_BkT\ln x_B \qquad (6-189)$$

根据化学势的定义,理想混合物中一个 A 分子和一个 B 分子的化学势分别为

$$\mu_{\mathrm{A}} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_{\mathrm{A}}}\right)_{T,V,N_{\mathrm{B}}} = \mu_{\mathrm{A}}^{*} + kT\ln x_{\mathrm{A}} \tag{6-190}$$

$$\mu_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_{\mathrm{B}}}\right)_{T,V,N_{\mathrm{A}}} = \mu_{\mathrm{B}}^{*} + kT\ln x_{\mathrm{B}} \tag{6-191}$$

上两式两边同乘以 L(Avogagro 常量),则得摩尔化学势为

$$\mu_{\mathrm{A,m}} = \mu_{\mathrm{A,m}}^{*} + RT\ln x_{\mathrm{A}} \tag{6-192}$$

$$\mu_{\mathrm{B,m}} = \mu_{\mathrm{B,m}}^{*} + RT\ln x_{\mathrm{B}} \tag{6-193}$$

对于理想混合物来说,$\mu_i^{*} = \mu_i^{\ominus}$。因此

$$\mu_{\mathrm{A,m}} = \mu_{\mathrm{A,m}}^{\ominus} + RT\ln x_{\mathrm{A}} \tag{6-194}$$

$$\mu_{\mathrm{B,m}} = \mu_{\mathrm{B,m}}^{\ominus} + RT\ln x_{\mathrm{B}} \tag{6-195}$$

这就是熟知的理想混合物中组分 i 的化学势公式。

6.12.2　正规溶液

6.12.2.1　正规溶液的正则配分函数

纯液体及液体溶液都是相依粒子体系,目前还没有完全满意的理论,只有近似的处理方法,其中最简单的是似晶格模型。用这一理论模型和正则系综方法,求出正规溶液的正则配分函数,可得到正规溶液的混合热力学函数。

1. 似晶格模型

似晶格模型(quasi-cystalline lattice model)是处理纯液体和溶液的半经验的定性理论,它的基本假设是:

(1) 把液体当作晶体,具有似晶格结构。晶体具有晶格结构,构成晶体的分子或原子呈现有规则的排列,每一个分子或原子占据一个晶格点。似晶格模型假设液体或溶液具有与晶体类似的有规则排列的似晶格结构。晶体中一个分子周围有一定数目的分子所包围,这些包围分子的数目称为最邻近数或配位数 C(number of coordination)。似晶格模型认为每一个液体分子也有一定的配位数 C。晶体中的配位数是固定不变的,而液体中的配位数是不断改变的,但变化不大,可近似地当作常数。

这一假设忽略了液体的最重要特征,就是液体的流动性。若用这一模型来计算液体性质的绝对值,则一定会失败。但我们不是计算绝对值,而是计算由纯液体形成溶液时性质的变化,不正确的部分彼此相同而被抵消。因此,这个不真实的液体模型是能满意地解决问题的。

(2) 假设组成溶液的 A 和 B 两种分子的形状和大小近似相同。这样就可以认为纯液体和液体混合物的晶体结构一样,纯液体中的分子和在液体混合物中的分子有相同的配位数。因此,在溶液形成过程中,体系的体积变化可忽略不计。

(3) 假设A和B分子都是非极性的,可以只考虑邻近分子间的相互作用,相隔较远的分子间的相互作用较小,可忽略不计。

(4) 似晶格模型假设液体分子的运动可分解为分子质心在晶格点附近的移动和分子内部的运动这两个独立部分。移动部分又可分解为两部分,一部分是与分子围绕晶格点振动有关,另一部分是与当分子在晶格点不动时(平衡位置)分子间的相互作用有关。在混合过程中,分子内部运动自由度和振动自由度都不发生变化,只有分子间相互作用发生了变化。

2. 体系的能量

根据基本假设(4),纯液体A的能量为

$$U_{A} = U_{t(A)} + U_{i(A)} \tag{6-196}$$

式中 $U_{t(A)}$是纯液体A的移动能,$U_{i(A)}$是纯液体A的内部运动能量。移动能又可分解为两项

$$U_{t(A)} = U_{v(A)} + U_{c(A)}$$

式中 $U_{v(A)}$是与分子围绕晶格点振动有关的,$U_{c(A)}$是当分子不动时,由于分子间相互作用而具有的能量,称为构型能(configurational energy),则式(6-196)可表示为

$$U_{A} = U_{c(A)} + U_{v(A)} + U_{i(A)} \tag{6-197}$$

根据式(6-197),纯液体A的正则配分函数可分解为

$$Z_{A} = Z_{c(A)} \cdot Z_{v(A)} \cdot Z_{i(A)} \tag{6-198}$$

式中 $Z_{c(A)}$称为构型配分函数。同理,对纯液体B有

$$U_{B} = U_{c(B)} + U_{v(B)} + U_{i(B)} \tag{6-199}$$

$$Z_{B} = Z_{c(B)} \cdot Z_{v(B)} \cdot Z_{i(B)} \tag{6-200}$$

根据似晶格模型的假设,在混合过程中,A和B的内部运动自由度和振动自由度都是不变的,只有构型能发生变化,相应地也只有构型配分函数发生变化。因此,对正规溶液有

$$U_{AB} = U_{c(AB)} + U_{v(A)} + U_{i(A)} + U_{v(B)} + U_{i(B)} \tag{6-201}$$

$$Z_{AB} = Z_{c(AB)} \cdot Z_{v(A)} \cdot Z_{i(A)} \cdot Z_{v(B)} \cdot Z_{i(B)} \tag{6-202}$$

根据上面的分析,只有构型能对混合热力学函数才有贡献。

对纯液体A来说,设纯液体A的分子数为 N_A,每个分子的配位数为 C,则纯液体A中邻近A—A对的数目为$\frac{1}{2}N_AC$。设一对A—A分子作用能(或称成对能)为 u_{AA},则纯液体A的构型能为

$$U_{c(A)} = \frac{1}{2}N_ACu_{AA} \tag{6-203}$$

同样,对纯液体B来说,应有

$$U_{c(B)} = \frac{1}{2}N_B C u_{BB} \quad (6-204)$$

对于正规溶液，设正规溶液的分子数为(N_A+N_B)，每个分子的配位数为 C，邻近对的总数为$\left(\frac{N_A+N_B}{2}\right)C$，其中 A—A 分子对的总数为 N_{AA}，B—B 分子对的总数为 N_{BB}，A—B 分子对的总数为 N_{AB}。则有

$$\left(\frac{N_A+N_B}{2}\right)C = N_{AA}+N_{BB}+N_{AB}$$

$$N_A C + N_B C = 2N_{AA} + 2N_{BB} + 2N_{AB} \quad (6-205)$$

由式(6-205)可知

$$N_A C = 2N_{AA} + N_{AB} \quad N_{AA} = \frac{N_A C - N_{AB}}{2} \quad (6-206)$$

$$N_B C = 2N_{BB} + N_{AB} \quad N_{BB} = \frac{N_B C - N_{AB}}{2} \quad (6-207)$$

设一对 A—B 分子间的相互作用能为 u_{AB}，则正规溶液的构型能为

$$U_{c(AB)} = N_{AA}u_{AA} + N_{BB}u_{BB} + N_{AB}u_{AB} \quad (6-208)$$

将式(6-206)和(6-207)代入式(6-208)，并整理后可得

$$U_{c(AB)} = \frac{1}{2}N_A C u_{AA} + \frac{1}{2}N_B C u_{BB} + N_{AB}\left(u_{AB} - \frac{1}{2}u_{AA} - \frac{1}{2}u_{BB}\right) \quad (6-209)$$

定义 $\omega \equiv u_{AB} - \frac{1}{2}u_{AA} - \frac{1}{2}u_{BB}$，称为互换能(exchange energy)，它是拆开一个A—A 对，一个 B—B 对，形成两个 A—B 对时，能量改变值的一半。将式(6-203)、(6-204)和 ω 定义式代入式(6-209)得

$$U_{c(AB)} = U_{c(A)} + U_{c(B)} + \omega N_{AB} \quad (6-210)$$

3．体系的正则配分函数

因为在混合过程中，只有构型配分函数发生变化，也只有构型配分函数对混合热力学函数有贡献，所以我们只讨论体系正则配分函数中的构型配分函数。

根据正则配分函数的定义，纯液体 A 的构型配分函数为

$$Z_{c(A)} = \sum w_{c(A)}\exp(-U_{c(A)}/kT) \quad (6-211)$$

式中 $w_{c(A)}$是纯液体 A 中，形成 A—A 分子对的方式数。纯液体 B 的构型配分函数为

$$Z_{c(B)} = \sum w_{c(B)}\exp(-U_{c(B)}/kT) \quad (6-212)$$

正规溶液的构型配分函数为

$$Z_{c(AB)} = \sum w_{c(AB)}\exp(-U_{c(AB)}/kT) \quad (6-213)$$

根据式(6－210)，$w_{c(AB)}$可表示为

$$w_{c(AB)} = w_{c(A)} \cdot w_{c(B)} \cdot g_{(N_{AB})} \qquad (2-214)$$

式中 $w_{c(AB)}$是正规溶液中形成邻近对的方式数，$g_{(N_{AB})}$是正规溶液中，由 N_A 个 A 分子和 N_B 个 B 分子形成 N_{AB}个 A—B 分子对的方式数。将式(6－210)和(6－214)代入式(6－213)得

$$\begin{aligned} Z_{c(AB)} &= \sum\sum\sum w_{c(A)} \cdot w_{c(B)} \cdot g_{(N_{AB})}\exp[-(U_{c(A)} + U_{c(B)} + \omega N_{AB})/kT] \\ &= \sum g_{(N_{AB})} \cdot \exp(-\omega N_{AB}/kT) \cdot \sum w_{c(A)} \\ &\quad \cdot \exp(-U_{c(A)}/kT) \cdot \sum w_{c(B)} \cdot \exp(-U_{c(B)}/kT) \\ &= Z_{c(A)} \cdot Z_{c(B)} \cdot \sum g_{(N_{AB})}\exp(-\omega N_{AB}/kT) \qquad (6-215) \end{aligned}$$

定义 $\varphi_M \equiv \sum\limits_{N_{AB}} g_{(N_{AB})}\exp(-\omega N_{AB}/kT)$，称为混合构型配分函数，它是温度 T、互换能 ω 和 A—B 分子对数目 N_{AB}的函数，即

$$\varphi_M = \varphi_M(T, \omega, N_{AB})$$

正规溶液中 A—B 分子对数目 N_{AB}是一个变数。将 φ_M 定义式代入式(6－215)得

$$Z_{c(AB)} = Z_{c(A)} \cdot Z_{c(B)} \cdot \varphi_M \qquad (6-216)$$

6.12.2.2 正规溶液混合热力学函数

现在求由 N_A 个 A 分子和 N_B 个 B 分子混合后，形成正规溶液的热力学函数变化。在体系的正则配分函数中，只有构型配分函数在混合前后发生变化。因此，只考虑构型配分函数对体系热力学函数的贡献。

1. 混合亥氏自由能 $\Delta_{mix}A$

根据亥氏自由能的正则配分函数 $A = -kT\ln Z$，可得纯液体 A 的亥氏自由能

$$A_A^* = -kT\ln Z_{c(A)}$$

纯液体 B 的亥氏自由能

$$A_B^* = -kT\ln Z_{c(B)}$$

正规溶液的亥氏自由能为

$$\begin{aligned} A &= -kT\ln Z_{c(AB)} \\ &= -kT\ln Z_{c(A)} - kT\ln Z_{c(B)} - kT\ln\varphi_M \end{aligned}$$

正规溶液的混合亥氏自由能为

$$\Delta_{mix}A = A - (A_A^* + A_B^*) = -kT\ln\varphi_M \qquad (6-217)$$

2. 混合内能 $\Delta_{mix}U$

根据正则系综中内能的统计力学表达式，纯液体和正规溶液的内能分别为

$$U_{\mathrm{A}}^{*} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{c(A)}}}{\partial T}\right)_V$$

$$U_{\mathrm{B}}^{*} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{c(B)}}}{\partial T}\right)_V$$

$$\begin{aligned} U &= kT^2\left(-\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{c(AB)}}}{\partial T}\right)_V \\ &= kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{c(A)}}}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{c(B)}}}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial \ln \varphi_{\mathrm{M}}}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

正规溶液的混合内能为

$$\Delta_{\mathrm{mix}} U = U - (U_{\mathrm{A}}^{*} + U_{\mathrm{B}}^{*}) = kT^2\left(\frac{\partial \ln \varphi_{\mathrm{M}}}{\partial T}\right)_V \tag{6-218}$$

根据似晶格模型的假设，正规溶液的混合体积 $\Delta_{\mathrm{mix}} V = 0$。因此在恒压混合过程中，正规溶液的 $\Delta_{\mathrm{mix}} U = \Delta_{\mathrm{mix}} H$。

3. 混合熵 $\Delta_{\mathrm{mix}} S$

根据正则系综中熵的表达式，纯液体和正规溶液的熵分别为

$$S_{\mathrm{A}}^{*} = k\ln Z_{\mathrm{c(A)}} + kT\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{c(A)}}}{\partial T}\right)_V$$

$$S_{\mathrm{B}}^{*} = k\ln Z_{\mathrm{c(B)}} + kT\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{c(B)}}}{\partial T}\right)_V$$

$$\begin{aligned} S &= k\ln Z_{\mathrm{c(AB)}} + kT\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{c(AB)}}}{\partial T}\right)_V \\ &= k\ln Z_{\mathrm{c(A)}} + k\ln Z_{\mathrm{c(B)}} + k\ln \varphi_{\mathrm{M}} + kT\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{c(A)}}}{\partial T}\right)_V \\ &\quad + kT\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{c(B)}}}{\partial T}\right)_V + kT\left(\frac{\partial \ln \varphi_{\mathrm{M}}}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

正规溶液的混合熵为

$$\Delta_{\mathrm{mix}} S = S - (S_{\mathrm{A}}^{*} + S_{\mathrm{B}}^{*}) = k\ln \varphi_{\mathrm{M}} + kT\left(\frac{\partial \ln \varphi_{\mathrm{M}}}{\partial T}\right)_V \tag{6-219}$$

由上列公式可知，正规溶液的 $\Delta_{\mathrm{mix}} A$、$\Delta_{\mathrm{mix}} U$、$\Delta_{\mathrm{mix}} S$ 仅决定于 φ_{M}。统计力学处理正规溶液混合热力学函数的关键在于求 φ_{M}。有各种近似方法求 φ_{M}，例如，Bragg-Williams 近似法、似化学平衡处理法等。这里介绍 Bragg-Williams 近似法。

Bragg 和 Williams 提出一个最简单的近似模型，认为在形成正规溶液时，生成的 A—B 分子对在正规溶液中是完全无规则分布的。混合构型配分函数 φ_{M} 定义式中的 N_{AB} 可以用系综平均值 $\langle N_{\mathrm{AB}} \rangle$ 代替，则

$$\varphi_{\mathrm{M}}(T,\omega,N_{\mathrm{AB}})=\sum_{N_{\mathrm{AB}}}g_{(N_{\mathrm{AB}})}\exp(-\omega N_{\mathrm{AB}}/kT)$$

$$=\Big[\sum_{N_{\mathrm{AB}}}g_{(N_{\mathrm{AB}})}\Big]\exp(-\omega\langle N_{\mathrm{AB}}\rangle/kT)\qquad(6-220)$$

式中 $\sum_{N_{\mathrm{AB}}}g_{(N_{\mathrm{AB}})}$ 是正规溶液中生成 N_{AB}个 A—B 分子对的总方式数,可近似地以理想混合物($\omega=0$)的排列方式数$\dfrac{(N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}})!}{N_{\mathrm{A}}!\ N_{\mathrm{B}}!}$代替。

Bragg-Williams 模型又用理想混合物的$\langle N_{\mathrm{AB}}\rangle$作为正规溶液 $\bar{N}_{\mathrm{AB}}$值的极限。下面我们将求出理想混合物的系综平均值$\langle N_{\mathrm{AB}}\rangle$,近似地当作正规溶液的系综平均值$\langle N_{\mathrm{AB}}\rangle$。这样处理之所以简单,是因为在理想混合物中,分子对中的分子交换时不改变分子间的相互作用能。这意味着对不同分子对进行排列时,ω 值不发生变化。这样就可以认为在溶液的($N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}$)位置中,每一个位置出现的概率是相同的,均为$\dfrac{1}{N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}}$。溶液中含 N_{A}个 A 分子和 N_{B}个 B 分子,所以在晶格点上出现 A 分子的概率为 $P_{\mathrm{A}}=\dfrac{N_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}}$,出现 B 分子的概率为 $P_{\mathrm{B}}=\dfrac{N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}}$。设在晶格中有两个相邻的晶格点 1 和 2,一对分子 A—A 中的一个 A 分子占据晶格点 1,另一个 A 分子占据晶格点 2 的概率为

$$P_{\mathrm{A}}\cdot P_{\mathrm{A}}=\frac{N_{\mathrm{A}}^{2}}{(N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}})^{2}}\qquad(6-221)$$

式(6-221)就是一对 A—A 分子出现的概率。同理,一对 B—B 分子出现的概率为

$$P_{\mathrm{B}}\cdot P_{\mathrm{B}}=\frac{N_{\mathrm{B}}^{2}}{(N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}})^{2}}\qquad(6-222)$$

一对 A—B 分子出现的概率如下:A 分子在晶格点 1,B 分子在晶格点 2 的出现概率为

$$P_{\mathrm{A}}\cdot P_{\mathrm{B}}=\frac{N_{\mathrm{A}}N_{\mathrm{A}}}{(N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}})^{2}}$$

A 分子在晶格点 2,B 分子在晶格点 1 的出现概率为

$$P_{\mathrm{B}}\cdot P_{\mathrm{A}}=\frac{N_{\mathrm{B}}N_{\mathrm{A}}}{(N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}})^{2}}$$

因此,分子对 A—B 出现的概率应是这两概率的加和

$$P_{\mathrm{A}}\cdot P_{\mathrm{B}}+P_{\mathrm{B}}\cdot P_{\mathrm{A}}=\frac{2N_{\mathrm{A}}N_{\mathrm{B}}}{(N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}})^{2}}\qquad(6-223)$$

在$\mathcal{N}$个宏观性质完全相同,但各处于不同微观状态的理想混合物组成的正则系综中,邻近对的总数目为$\mathcal{N}\left[\frac{1}{2}C(N_A+N_B)\right]$。在正则系综中,A—A、B—B、A—B邻近对的总数分别为

$$\mathcal{N}\langle N_{AA}\rangle=\mathcal{N}\left[\frac{1}{2}C(N_A+N_B)\right](P_A\cdot P_A)$$

$$=\mathcal{N}\left[\frac{1}{2}C\left(\frac{N_A^2}{N_A+N_B}\right)\right]$$

$$\mathcal{N}\langle N_{BB}\rangle=\mathcal{N}\left[\frac{1}{2}C(N_A+N_B)\right](P_B\cdot P_B)$$

$$=\mathcal{N}\left[\frac{1}{2}C\left(\frac{N_B^2}{N_A+N_B}\right)\right]$$

$$\mathcal{N}\langle N_{AB}\rangle=\mathcal{N}\left[\frac{1}{2}C(N_A+N_B)\right](P_A\cdot P_B+P_B\cdot P_A)$$

$$=\mathcal{N}\left[C\left(\frac{N_AN_B}{N_A+N_B}\right)\right]$$

因此

$$\langle N_{AB}\rangle=C\left(\frac{N_AN_B}{N_A+N_B}\right)\tag{6-224}$$

将式(6-224)和$\sum_{N_{AB}}g_{(N_{AB})}=\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}$代入式(6-220)得

$$\varphi_M=\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}\exp\left[-\left(\frac{N_AN_B}{N_A+N_B}\right)\frac{C\omega}{kT}\right]\tag{6-225}$$

将式(6-225)分别代入式(6-217)、(6-218)和(6-219),则得

$$\Delta_{mix}A=-kT\ln\varphi_M$$

$$=\left(\frac{N_AN_B}{N_A+N_B}\right)C\omega-kT\ln\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}$$

$$=\left(\frac{N_AN_B}{N_A+N_B}\right)C\omega+kT[N_A\ln x_A+N_B\ln x_B]\tag{6-226}$$

$$\Delta_{mix}U=kT^2\left(\frac{\partial\ln\varphi_M}{\partial T}\right)_V=C\left(\frac{N_AN_B}{N_A+N_B}\right)\omega\tag{6-227}$$

$$\Delta_{mix}S=k\ln\varphi_M+kT\left(\frac{\partial\ln\varphi_M}{\partial T}\right)_V$$

$$=-\frac{1}{T}\left(\frac{N_AN_B}{N_A+N_B}\right)C\omega+k\ln\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}$$

$$+\frac{\omega}{T}C\left(\frac{N_A N_B}{N_A+N_B}\right)=k\ln\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}$$

$$=-k[N_A\ln x_A+N_B\ln x_B] \tag{6-228}$$

又因为 $\Delta_{mix}U=\Delta_{mix}H$,所以

$$\Delta_{mix}G=\Delta_{mix}H-T\Delta_{mix}S$$

$$=\left(\frac{N_A N_B}{N_A+N_B}\right)C\omega+kT(N_A\ln x_A+N_B\ln x_B) \tag{6-229}$$

若互换能 $\omega=0$,则上列公式均变为理想混合物混合热力学函数表达式。

正规溶液的超额函数就是正规溶液混合热力学函数与理想混合物混合热力学函数的差值。

4. 超额亥氏自由能 A^E 和超额吉氏自由能 G^E

$$A^E=\left(\frac{N_A N_B}{N_A+N_B}\right)C\omega=G^E \tag{6-230}$$

5. 超额内能 U^E 和超额焓 H^E

$$U^E=\left(\frac{N_A N_B}{N_A+N_B}\right)C\omega=H^E \tag{6-231}$$

由于正规溶液的 $S^E=0$(正规溶液的定义),所以 $U^E=A^E,H^E=G^E$。

在对正规溶液的简化处理中,仅考虑混合过程中构型能发生变化,认为各组分的混合是完全的无规则混合,A—B 分子对的分布也是完全无序的。因此,正规溶液的超额熵等于零。但在一些实际溶液中,超额熵并不等于零,可以是正值,也可以是负值。尽管正规溶液的似晶格模型完全忽略了超额熵的存在,但它仍然是一个简便而有用的模型。它不仅能解释理想混合物的行为,而且可以定性地或半定量地解释实际溶液的一些行为和规律。

6.12.2.3　正规溶液偏离 Raoult 定律的原因

理想混合物中的各组分遵守 Raoult 定律,而正规溶液是不遵守此定律的。采用 Bragg-Williams 近似得到的结果,可以解释正规溶液偏离 Raoult 定律的原因。

根据化学势的定义,正规溶液中 A 组分的化学势 μ_A 与纯液体 A 的化学势 μ_A^* 之差等于式(6-626)对 N_A 的偏微熵,即

$$\Delta\mu_A=\mu_A-\mu_A^*=\left(\frac{\partial\Delta_{mix}A}{\partial N_A}\right)_{T,\omega,N_B}$$

$$=kT\ln x_A+\left[\frac{(N_A+N_B)N_B-(N_A N_B)}{(N_A+N_B)^2}\right]C\omega$$

$$= kT\ln x_A + \left[\frac{N_B{}^2}{(N_A + N_B)^2}\right]C\omega$$

$$= kT\ln x_A + (1 - x_A)^2 C\omega \qquad (6-232)$$

式中的化学势 μ 是分子化学势。从热力学关系式可得分子化学势为

$$\mu_A - \mu_A^* = kT\ln a_A \qquad (6-233)$$

比较两式得

$$a_A = x_A\exp[(1 - x_A)^2 C\omega/kT] \qquad (6-234)$$

同理有

$$a_B = x_B\exp[(1 - x_B)^2 C\omega/kT] \qquad (6-235)$$

活度系数为

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \exp[(1 - x_A)^2 C\omega/kT] \qquad (6-236)$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \exp[(1 - x_B)^2 C\omega/kT] \qquad (6-237)$$

这些公式说明,从微观角度看,热力学函数中的活度和活度系数表征了溶液中分子间相互作用的强弱。由上列公式可知,在正规溶液中有

当 $\omega>0$ 时,即 $u_{AB}>\frac{1}{2}(u_{AA}+u_{BB})$,$\gamma>1$,产生正偏差;

当 $\omega=0$ 时,即 $u_{AB}=\frac{1}{2}(u_{AA}+u_{BB})$,$\gamma=1$,理想混合物;

当 $\omega<0$ 时,即 $u_{AB}<\frac{1}{2}(u_{AA}+u_{BB})$,$\gamma<1$,产生负偏差。

这些结果定性地说都是合理的。

当正规溶液中的两组分都是挥发性物质时,从热力学知道,有下列关系式

$$\frac{p_A}{p_A^*} = a_A = \gamma_A x_A \qquad (6-238)$$

$$\frac{p_B}{p_B^*} = a_B = \gamma_B x_B \qquad (6-239)$$

将式(6-236)和(6-237)分别代入式(6-238)和(6-239)得

$$p_A = p_A^* x_A\exp[(1 - x_A)^2 C\omega/kT] \qquad (6-240)$$

$$p_B = p_B^* x_B\exp[(1 - x_B)^2 C\omega/kT] \qquad (6-241)$$

溶液上面的总蒸气压为

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A\exp[(1 - x_A)^2 C\omega/kT] + p_B^* x_B\exp[(1 - x_B)^2 C\omega/kT] \qquad (6-242)$$

图 6-8 表示当 $\frac{C\omega}{kT} = -2,0,1,2,3$ 时各组分蒸气压的理论曲线。图中纵坐标

是 $p_i/p^* = a_i$ 也是各组分的活度。

当 $\omega = 0$ 时，$p_A = p_A^* x_A$，$p_B = p_B^* x_B$，正规溶液还原为理想溶液，上式就是 Raoult 定律。

当 $\omega > 0$ 时，$p_A > p_A^*$，产生正偏差；当 $\omega < 0$ 时，$p_A < p_A^*$，产生负偏差。

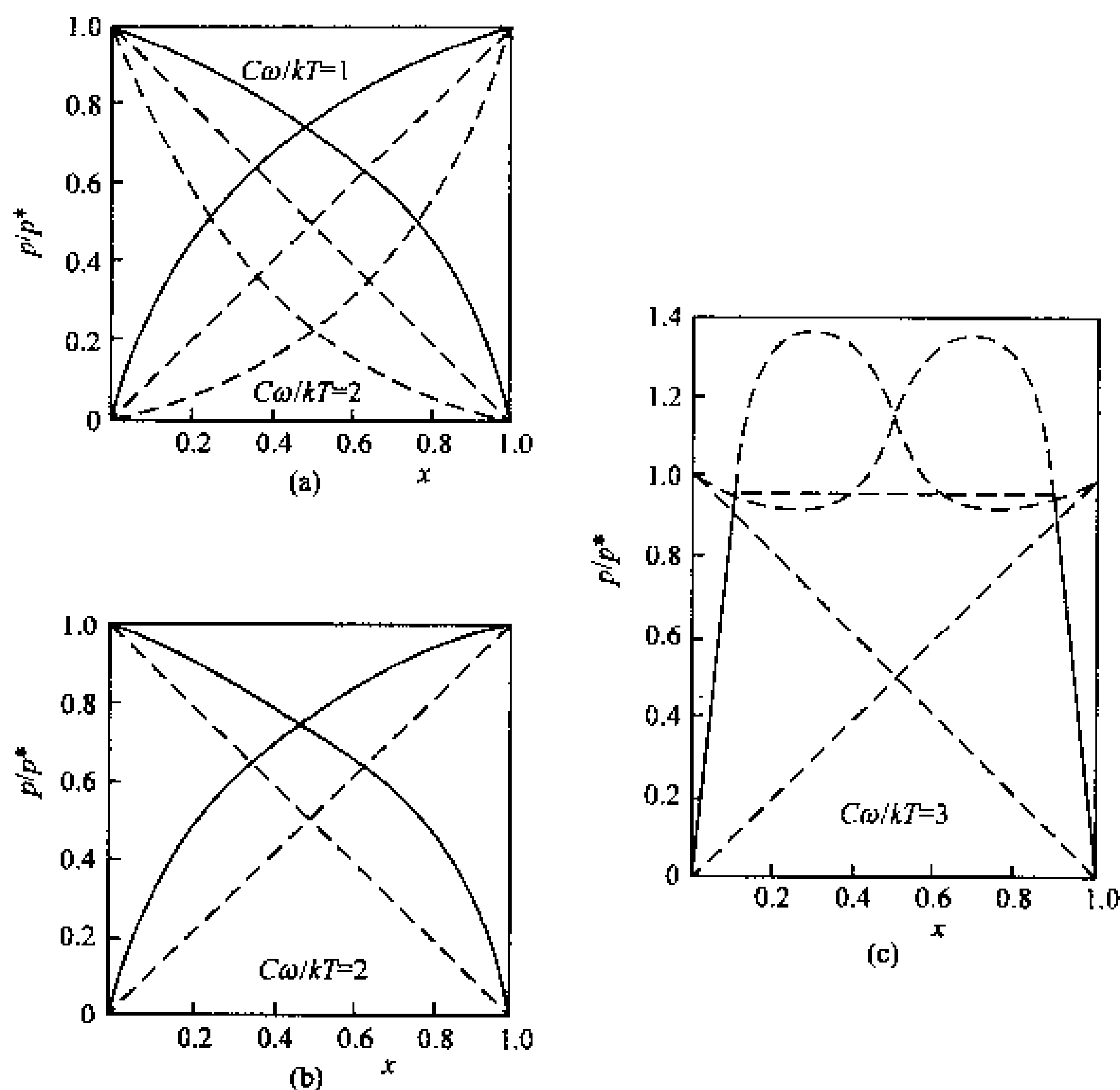


图 6-8　正规溶液的蒸气压曲线

在 $\dfrac{C\omega}{kT} = 2$ 时，溶液处于临界相分离的情况(由均相变为多相的转变情况)。在 $\dfrac{C\omega}{kT} = 3$ 时，分压出现极点，体系产生相分离。

由上所述可知，正规溶液偏离 Raoult 定律的原因在于，溶液中分子间的互换能不等于零，$\omega \neq 0$，即 A—A，B—B，A—B 分子间的相互作用能彼此不相等，而理想溶液中各组分间的分子对作用能是彼此相等的，故 $\omega = 0$。

为了将上述理论结果和实验数据对照，可以采用这样的方法：将某一组成的溶液的蒸气压实验数据代入式(6-242)，由已知的 p_A^* 和 p_B^* 值，即可求算出体系的

$\frac{C\omega}{kT}$值，然后再用此$\frac{C\omega}{kT}$值，求其他组成的溶液的理论蒸气压曲线。例如，当 $x=\frac{1}{2}$ 时，溶液的总蒸气压为 $p_{\frac{1}{2}}$，则由式(6-242)可求算得

$$\frac{C\omega}{kT}=4\ln\left(\frac{2p_{\frac{1}{2}}}{p_A^*+p_B^*}\right) \tag{6-243}$$

式中 p_A^* 和 p_B^* 均是纯组分的饱和蒸气压，可由化学手册查得。用这种方法求得的$\frac{C\omega}{kT}$值的例子列于表 6-1 中。由这些$\frac{C\omega}{kT}$值绘制的理论蒸气压曲线与实验数据，在这些例子中是相当接近的。在图 6-8 中，实验数据以圆点表示，理论数据以实线表示。在二氯乙烷-苯体系和三氯甲烷-丙酮体系中，理论曲线和实验数据完全一致，而在二硫化碳-甲氧基甲醚体系中出现了系统的偏差，最大偏差有 6%。

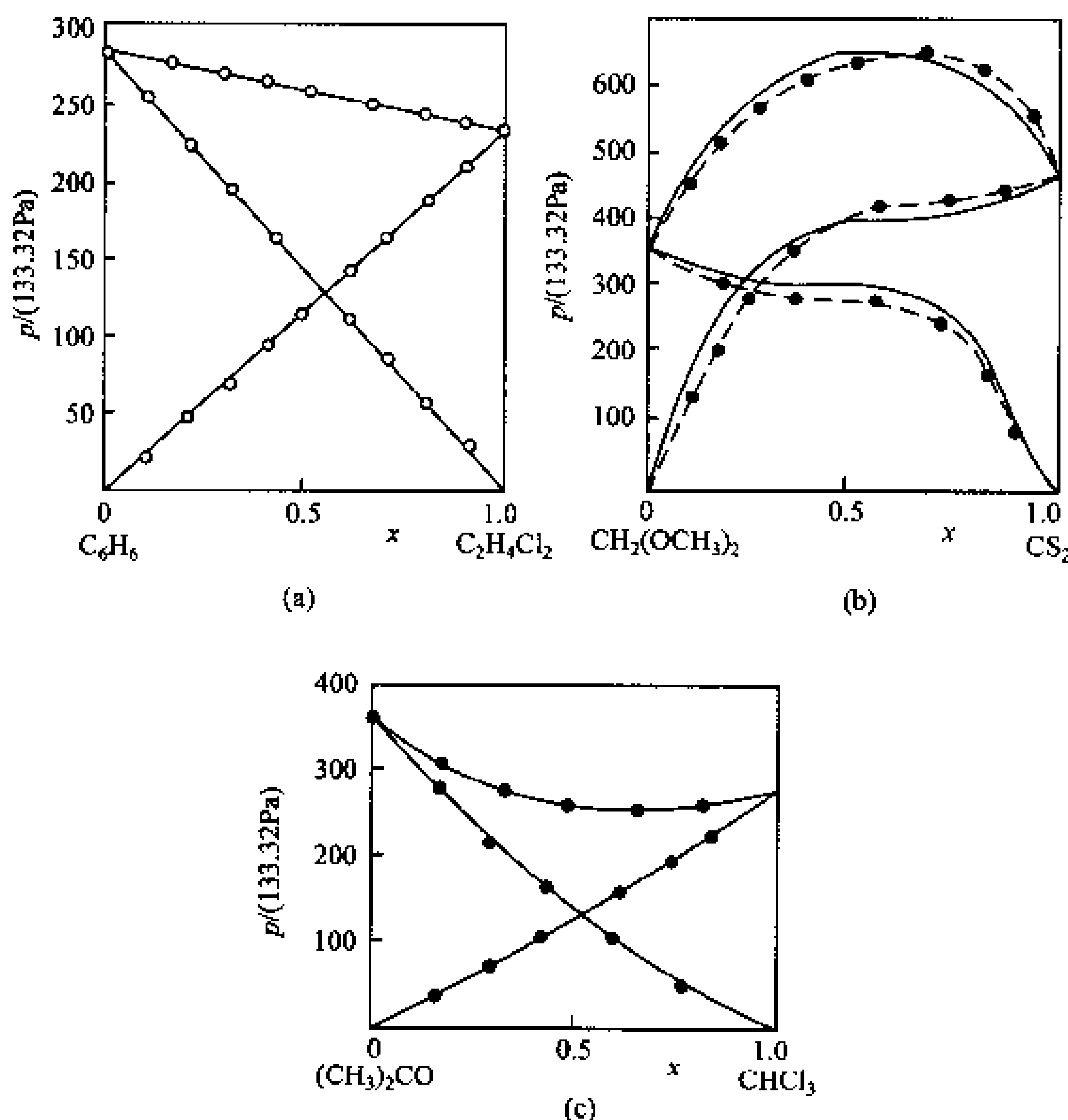


图 6-9　二元溶液的蒸气压曲线

(a) C_6H_6 和 $C_2H_4Cl_2$ 体系在 50℃

(b) $CH_2(OCH_3)_2$ 和 CS_2 体系在 35.17℃

(c) $(CH_3)_2CO$ 和 $CHCl_3$ 体系在 35.17℃

表 6-1 几种溶液的$\frac{C\omega}{kT}$值

T (K)	组分 A	组分 B	p_A^* / 133.32Pa	p_B^* / 133.32Pa	$p_{\frac{1}{2}}$ / 133.32Pa	$\frac{C\omega}{kT}$
323.10	$C_2H_4Cl_2$	C_6H_6	237	268	252.5	0
308.27	CS_2	$CH_2(OCH_3)_2$	510	342.5	647.5	1.673
308.27	$CHCl_3$	$(CH_3)_2CO$	294	344	253	−0.927

至于如何从理论上求算分子对之间的互换能 ω,还必须知道分子成对能 u,通常采用 Lennard-Jones 势能函数。

似晶格模型虽然简单有用,能解释溶液的一些性质,但它也有一定的局限性,即:

(1) 假定两种分子的大小和形状相同。我们经常遇到的是两种分子大小不同的溶液,例如高分子溶液。Flory 在这方面进行了大量的工作。

(2) 假定两种分子是非极性的。Tompa 把似晶格模型推广到强的有定域相互作用(如氢键)的混合物。

6.12.3 理想稀溶液

现在讨论组分 A 处于过量(作为溶剂)和组分 B 处于少量(作为溶质)的理想稀溶液。理想稀溶液的性质是,溶剂 A 服从 Raoult 定律,即

$$p_A = p_A^* x_A$$

溶质 B 服从 Henry 定律,即

$$p_B = K x_B$$

在热力学中,当理想稀溶液与其蒸气达平衡时,根据相平衡条件有

$$\mu_{A,m}^l = \mu_{A,m}^g = \mu_{A,m}^\ominus(g) + RT\ln\frac{p_A}{p^\ominus}$$

$$= \mu_{A,m}^\ominus(g) + RT\ln\frac{p_A^* x_A}{p^\ominus}$$

$$= \mu_{A,m}^* + RT\ln x_A$$

对理想稀溶液来说,$\mu_{A,m}^* = \mu_{A,m}^\ominus$,上式可写为

$$\mu_{A,m} = \mu_{A,m}^\ominus + RT\ln x_A$$

等式两边同除以 L,即得溶剂 A 的分子化学势

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + kT\ln x_A$$

同理有

$$\mu_{\rm B,m}^{\rm l} = \mu_{\rm B,m}^{\rm g} = \mu_{\rm B,m}^{\ominus}({\rm g}) + RT\ln\frac{p_{\rm B}}{p^{\ominus}}$$

$$= \mu_{\rm B,m}^{\ominus}({\rm g}) + RT\ln\frac{Kx_{\rm B}}{p^{\ominus}}$$

$$= \mu_{\rm B,m}^{\ominus}({\rm g}) + RT\ln\frac{K}{p^{\ominus}} + RT\ln x_{\rm B}$$

等式两边同除以 L，即得溶质 B 的分子化学势

$$\mu_{\rm B} = \mu_{\rm B}^{\ominus}({\rm g}) + kT\ln\frac{K}{p^{\ominus}} + kT\ln x_{\rm B}$$

$$= \mu_{\rm B}^{\ominus} + kT\ln x_{\rm B} \tag{6-244}$$

式中 $\mu_{\rm B}^{*}$ 是纯溶质分子化学势，$\mu_{\rm B}^{\ominus}$ 是处于标准态的溶质分子化学势。

在统计力学中，正规溶液的亥氏自由能为

$$A = A_{\rm A}^{*} + A_{\rm B}^{*} + \Delta_{\rm mix}A$$

将式(6-187)，(6-188)和(6-226)代入得

$$A = N_{\rm A}\mu_{\rm A}^{*} + N_{\rm B}\mu_{\rm B}^{*} + N_{\rm A}kT\ln x_{\rm A} + N_{\rm B}kT\ln x_{\rm B} + \left(\frac{N_{\rm A}N_{\rm B}}{N_{\rm A}+N_{\rm B}}\right)C\omega$$

对于理想稀溶液，因为 $N_{\rm A}\gg N_{\rm B}$，故 $\dfrac{N_{\rm A}N_{\rm B}}{N_{\rm A}+N_{\rm B}}\approx N_{\rm B}$。因此，理想稀溶液的亥氏自由能为

$$A = N_{\rm A}\mu_{\rm A}^{*} + N_{\rm B}\mu_{\rm B}^{*} + N_{\rm A}kT\ln x_{\rm A} + N_{\rm B}kT\ln x_{\rm B} + N_{\rm B}C\omega$$

根据化学势的定义，即得

$$\mu_{\rm A} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_{\rm A}}\right)_{T,V,N_{\rm B}} = \mu_{\rm A}^{*} + kT\ln x_{\rm A} = \mu_{\rm A}^{\ominus} + kT\ln x_{\rm A}$$

$$\mu_{\rm B} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_{\rm B}}\right)_{T,V,N_{\rm A}} = \mu_{\rm B}^{*} + kT\ln x_{\rm B} + C\omega \tag{6-245}$$

比较式(6-244)和(6-245)，可得

$$\mu_{\rm B}^{\ominus}({\rm g}) + kT\ln\frac{K}{p^{\ominus}} = C\omega + \mu_{\rm B}^{*} \quad kT\ln\frac{K}{p^{\ominus}} = C\omega + kT\ln p^{=}$$

或

$$K = p_{\rm B}^{*}\exp(C\omega/kT) \tag{6-246}$$

由式(6-246)可知，只有当 $\omega=0$ 时，才有 $K=p_{\rm B}^{*}$，此时溶液是理想混合物，Henry 定律与 Raoult 定律变成一致。当 $\omega>0$ 时，$K>p_{\rm B}^{*}$；当 $\omega<0$ 时，$K<p_{\rm B}^{*}$。由式(6-246)可知，Henry 定律常数 K 与 T、$p_{\rm B}^{*}$、C 和 ω 有关。

习　　题

6-1　在 25℃、101 325Pa 下，1molH_2SO_4(B)溶在 H_2O(A)中的 $\Delta_{\rm mix}H$ 与水的物质的量($n_{\rm A}$)

的函数关系如右：

n_A/mol	$\Delta_{mix}H$/kJ
0.50	−15.73
1.00	−28.07
2.00	−41.92
5.00	−58.03
10.00	−67.03
20.00	−71.50

试求算 25℃、101 325Pa 下，$x_B = 0.20$ 水溶液中 H_2SO_4 的积分溶解热和微分溶解热，H_2O 的微分溶解热。

〔答案：$-54kJ\cdot mol^{-1}$，$-5.15kJ\cdot mol^{-1}$，$-12.2kJ\cdot mol^{-1}$〕

6－2　在 20℃ 和 101 325Pa 下混合 100.0g 苯和 100.0g 甲苯。假定混合物是理想混合物，试计算 $\Delta_{mix}G$、$\Delta_{mix}V$、$\Delta_{mix}S$ 和 $\Delta_{mix}H$。

〔答案：$-3\,982.5$J，0，13.6J，0〕

6－3　在 20℃时 0.164mgH_2 溶于 100.0g 水中，水面上 H_2 气平衡压力为 101 325Pa。(1)试求 20℃时，H_2 气在水中的 Henry 定律常数 K；(2)当水面上 H_2 气的平衡压力为 10×101 325Pa 时，在 20℃的 100.0g 水中最多能溶解多少 H_2 气？

〔答案：$6.8\times10^4\times101$ 325Pa，1.64mg〕

6－4　空气中含 21%O_2 和 78%N_2(体积百分数)，试求算 20℃时 100.0g 水中溶解的 O_2 和 N_2 的质量，水面上空气的平衡压力为 101 325Pa。20℃时 O_2 和 N_2 在水中的 Henry 定律常数 K 分别为 $K(O_2) = 393.29\times10^7$Pa，$K(N_2) = 766.59\times10^7$Pa。

〔答案：9.62×10^{-4}g，1.60×10^{-3}g〕

6－5　气体在液体中的溶解度通常用 Bunsen 吸收系数 α_i 表示，其定义为溶解的气体 i 的体积(换算成标准状况下)除以液体的体积，气体 i 的分压是 101 325Pa。令 ρ_A 和 M_A 分别为液体 A 的密度和摩尔质量，试证明：

$$\alpha_i K_i \approx R(273.15\text{K})\rho_A/M_A$$

式中 K_i 是 0℃和 101 325Pa 下气体 i 在液体 A 中的 Henry 定律常数。试计算 20℃时 N_2 在水中的 α_{N_2}，已知 $K_{N_2} = 766.59\times10^7$Pa。

〔答案：0.0164〕

6－6　20℃和 30℃时 O_2 在水中的 Henry 定律常数分别为 393.29×10^7 和 469.29×10^7Pa。(1)试问温度由 20℃变为 30℃，O_2 在水中的溶解度是增加，还是降低？(2)试求 20℃到 30℃温度范围内 O_2 在水中的微分溶解热，(3)计算 25℃时 O_2 溶于水中的 $\Delta G^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$。25℃时 $K_{O_2} = 431.96\times10^7$Pa。

〔答案：降低；$-13.8kJ\cdot mol^{-1}$，$-13.09kJ\cdot mol^{-1}$；$26.42kJ\cdot mol^{-1}$，$-132.4J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$〕

6－7　设有某一混合物，其中各组分的化学势为

$$\mu_i = \mu_i^*(T,p) + Tf(x_1,x_2,\cdots)$$

式中 μ_i^* 是纯组分 i 的化学势，f 是摩尔分数的某一函数。(1)求 $\Delta_{mix}G$ 的表达式；(2)证明：$\Delta_{mix}H = 0$，$\Delta_{mix}V = 0$(请注意，f 不一定是 $R\ln x_i$，此混合物不是理想混合物，但其 $\Delta_{mix}H$ 和 $\Delta_{mix}V$ 仍然等于零)；(3)假定与混合物成平衡的蒸气是理想气体，证明混合物上面组分 i 的蒸气分压 $p_i = e^{\frac{f}{R}}p_i^*$，这里 p_i^* 是在混合物 T 和 p 下纯组分 i 的饱和蒸气压。

6－8　对于偏摩尔量 G_B、H_B 和 S_B，我们只能求算其相对值，而不能求其绝对值。试问能否求偏摩尔恒压热容 $C_{p,B}$？

6－9　某一个二组分混合物的自由能 G 为

$$G = n_A\mu_A^*(T,p) + n_B\mu_B^*(T,p) + RT(n_A\ln x_A + n_B\ln x_B) + C(T,p)\frac{n_A n_B^2 - n_A^2 n_B}{(n_A + n_B)^2}$$

式中 C 是 T 和 p 的某一函数。试推导 μ_A 和 μ_B 的表达式。

6－10　试证明理想混合物的 $\Delta_{mix}C_p = 0$。

6－11　考虑一个 T 和 p 下的理想气体混合物，证明其中组分 i 的化学势 μ_i 为

$$\mu_i = \mu_i^*(T,p) + RT\ln x_i$$

因此，理想气体混合物是理想混合物。注意：两者的标准态的选取是不同的，理想混合物不一定就是理想气体混合物。

6－12　假设 α 相和 β 相均由液体 1 和液体 2 组成，两相彼此成平衡共存于一个体系中。证明：如果液体 1 和液体 2 能混合成理想混合物，则 $x_1^\alpha = x_1^\beta$，$x_2^\alpha = x_2^\beta$。因此，此两相的组成彼此相同，实际上是一相。即凡是能形成理想混合物的液体，彼此能无限混溶。

6－13　某一个二组分非理想混合物中的组分 1 和 2 的化学势分别为

$$\mu_1 = \mu_1^\ominus + RT\ln x_1 + \omega T^2(1 - x_1)^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^\ominus RT\ln(1 - x_1) + \omega T^2 x_1^2$$

式中 x_1 是组分 1 的摩尔分数，ω 是常数。试计算形成此非理想混合物的过程的 $\Delta_{mix}H$、$\Delta_{mix}S$ 和 $\Delta_{mix}V$。

6－14　在 35℃ 时，纯乙醇的饱和蒸气压为 13 705.30Pa，纯氯仿的饱和蒸气压为 39 342.73Pa。乙醇的摩尔分数为 0.20 的乙醇-氯仿混合物的总蒸气压为 40 555.94Pa，混合蒸气中乙醇的摩尔分数为 0.138。试计算此混合物中乙醇和氯仿的活度系数，以及超额吉氏自由能。

6－15　在 25℃ 时，物质的量为 m 的 NaCl 溶于 1 000g 水中的 NaCl 水溶液的体积 V 为

$$V = 1\,003 + 16.6m + 1.77m^{\frac{3}{2}} + 0.119m^2$$

式中 V 的单位是 cm^3。试计算 $m - 0.1mol\cdot kg^{-1}$ 的溶液中 NaCl 和 H_2O 的偏摩尔体积。

〔答案：$17.46cm^3$，$18.07cm^3$〕

6－16　在 20℃ 和 101 325Pa 下，$ZnCl_2$ 水溶液的质量百分浓度与溶液密度的函数关系如下：

质量%	8.000	10.000	12.000	14.000
密度 $\rho/g\cdot cm^{-3}$	1.0715	1.0891	1.1085	1.1275

试利用截距法求算质量摩尔浓度 m 为 $0.8000mol\cdot kg^{-1}$ 的 $ZnCl_2$ 水溶液中 $ZnCl_2$ 和 H_2O 的偏摩尔体积。

〔答案：28.20mL，17.96mL〕

6－17　某一个二组分溶液由 2.0mol A 和 1.5mol B 混合而成，其体积 V 为 $425cm^3$。已知组分 B 的偏摩尔体积 $V_B = 250cm^3\cdot mol^{-1}$，试求组分 A 的偏摩尔体积 V_A。

〔答案：$25.0cm^3\cdot mol^{-1}$〕

6－18　含 12%(质量)甲醇的甲醇水混合物在 15℃ 和 101 325Pa 下的密度为 0.979 42g·

cm^{-3};13%该混合物在相同 T 和 p 下的密度为 $0.977\ 99\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$。因为浓度变化不大,所以水的偏摩尔体积 V_A 可估算如下

$$V_A \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} \approx \left(\frac{\Delta V}{\Delta n_A}\right)_{T,p,n_B}$$

试计算12.5%甲醇水混合物在15℃和101 325Pa的乙醇和水的偏摩尔体积。

〔答案:36.7,18.1cm³mol⁻¹〕

6-19　在20℃和101 325Pa下,苯的饱和蒸气压为9 959.00Pa甲苯的饱和蒸气压为2 973.04Pa。苯和甲苯能形成近似理想混合物。(1)试计算20℃时由100.0g苯和100.0g甲苯组成的混合物上面各组分的平衡分压,以及(2)混合蒸气中各组分的摩尔分数。

〔答案:(1)5 389.58Pa,1 364.10Pa;(2)0.798,0.202〕

6-20　试证明Henry定律常数 K_i 与温度 T 和压力 p 的关系式分别为

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial T}\right)_p = \frac{H_{i,\mathrm{vap}}^{\ominus} - H_i^{\infty}}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial p}\right)_T = \frac{V_i^{\infty}}{RT}$$

6-21　在6.8中曾讨论过,当凝固出的固体是纯溶剂时(没有溶质),溶液的凝固点降低与溶液组成的关系。现在考虑稀液态溶液凝固成稀固态溶液,但两者的组成不同的情况。令固态溶液中和液态溶液中的浓度比值为 K,证明凝固点随溶质摩尔分数 x_B 的改变速率为

$$\frac{\mathrm{d}T_f}{\mathrm{d}x_B} = (K-1)\frac{RT_f^{*}}{\Delta_{\mathrm{fus}}H_m^{*}}$$

式中 T_f 和 T_f^* 分别为溶液和纯溶剂的凝固点,$\Delta_{\mathrm{fus}}H_m^*$ 为溶剂的摩尔熔化热。

6-22　在18℃和101 325Pa下,由1kg水组成的 $MgSO_4$ 水溶液的体积 V 为

$$V/\mathrm{cm^3} = 1\ 001.21 + 34.69(m/\mathrm{mol \cdot kg^{-1}} - 0.07)^2$$

式中 m 为 $MgSO_4$ 的质量摩尔浓度,上式可适用至 $m=0.1\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$。试求 $m=0.05\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 溶液中 $MgSO_4$ 和水的偏摩尔体积。

〔答案:$V_{MgSO_4} = -1.39\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$, $V_{H_2O} = 18.04\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$〕

6-23　蒽的正常摩尔熔化热为28.87kJ·mol⁻¹,正常熔点为217℃。试求算25℃时蒽在苯中的理想溶解度。

〔答案:0.135mol·kg⁻¹〕

6-24　25℃时,聚苯乙烯在甲苯中的溶液的渗透压数据如下:

$c/\mathrm{g \cdot dm^{-3}}$	2.042	6.613	9.521	12.602
h/cm甲苯	0.592	1.910	2.750	3.600

表中 c 是浓度,h 是以甲苯高度代表溶液的渗透压。甲苯密度为 $1.004\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$。试求聚苯乙烯的平均摩尔质量。

〔答案:86.5kg·mol⁻¹〕

6-25　假定苯和甲苯形成理想混合物。导出50℃时下列关系式

$$p/133.32\text{Pa} = 179.2x_1 + 92.1$$

$$p/133.32\text{Pa} = \frac{24.9867}{271.3 - 179.2y_1}$$

$$y_1 = \frac{2.946(x_1/x_2)}{1 + 2.946(x_1/x_2)}$$

式中 p 是总蒸气压，x_1 和 y_1 是苯在液相和气相中的摩尔分数。已知 $p_1^* = 36\ 169.72\text{Pa}$，$p_2^* = 12\ 278.77\text{Pa}$。

6－26　已知下列两式

$$\mu_1^{\text{E}} = RT\ln\gamma_1 = A_1x_2 + B_1x_2^2 + C_1x_2^3$$
$$\mu_2^{\text{E}} = RT\ln\gamma_2 = A_2x_1 + B_2x_1^2 + C_2x_1^3$$

推导下列关系式

$$A_1 = A_2 = 0 \quad B_2 = B_1 + \frac{3}{2}C_1 \quad C_2 = -C_1$$

6－27　液体 A 和液体 B 形成理想混合物。在 50℃ 时，含 1mol A 和 2mol B 的混合物的总蒸气压为 33 330Pa；在此混合物中再加入 1mol A，则总蒸气压升至 39 996Pa。试计算纯液体 A 和 B 的饱和蒸气压 p_{A}^* 和 p_{B}^*。

〔答案：19 998Pa，59 994Pa〕

6－28　设有两种混合物 1 和 2。混合物 1 中含 1mol A 和 3mol B，其总蒸气压为 101 325Pa。混合物 2 中含 2mol A 和 2mol B，其总蒸气压大于 101 325Pa；但是已知在混合物 2 中加入 6mol C，其总蒸气压降至 101 325Pa。纯 C 的饱和蒸气压为 0.80×101 325Pa。假定混合物为理想混合物。所有上列数据均系 25℃ 时。试求纯 A 和纯 B 的饱和蒸气压。

〔答案：$p_{\text{A}}^* = 1.9\times101\ 325\text{Pa}$，$p_{\text{B}}^* = 0.7\times101\ 325\text{Pa}$〕

6－29　含组分 A 和 B 的某一个二组分混合物的正常沸点是 60℃，其中组分 A 和 B 的活度系数分别为 1.3 和 1.6。A 的活度是 0.6，p_{A}^* 等于 53 328Pa。试计算气相中 A 的摩尔分数，以及 p_{B}^* 值。

〔答案：0.31；813 25.2Pa〕

6－30　1kg 溶剂中含 $m$mol 溶质 A 的某稀溶液的摩尔沸点升高常数为 K_{b}。溶质 A 在溶液中按下式二聚：$2\text{A} \rightleftharpoons \text{A}_2$，平衡常数为 K。试证明

$$K = \frac{K_{\text{b}}(K_{\text{b}}m - \Delta T_{\text{b}})}{(2\Delta T_{\text{b}} - K_{\text{b}}m)^2}$$

式中 ΔT_{b} 是质量摩尔浓度为 m 的稀溶液的沸点升高值。

6－31　试计算(a)从大量等摩尔 $C_2H_4Br_2$ 和 $C_3H_6Br_2$ 混合物中分离出 1mol 纯 $C_2H_4Br_2$ 所需的最小功；(b)从各含 2mol 每一组分的该混合物中分离出 1mol 纯 $C_2H_4Br_2$ 所需的最小功。假定混合物是理想混合物，温度为 300K。

〔答案：1729J，2153J〕

6－32　蔗糖水溶液和 NaCl 水溶液并排置于一密闭容器中，使之达成平衡。在未达平衡前，水从一种溶液中迁移至另一种溶液中，直至两种溶液具有相同的蒸气压为止。然后分析这两种溶液，测得蔗糖水溶液含 5%(质量)蔗糖，NaCl 水溶液含 1%(质量)NaCl。试计算蔗糖的摩

尔质量。假定溶液是理想混合物。

〔答案:$152.25\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

6-33　试计算下列反应的 $\Delta G_m^\ominus(298.15\text{K})$,$\Delta H_m^\ominus(298.15\text{K})$和 $\Delta S_m^\ominus(298.15\text{K})$



$CO_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$

〔答案:$-103.64\text{kJ/mol}, -2.22\text{kJ/mol}, 340.58\text{JK}^{-1}\text{mol}$〕

6-34　假定含组分A和组分B的某一个二组分溶液中的A的偏摩尔体积 V_A 是A的摩尔分数 x_A 的函数,$V_A = f(x_A)$。试求以 x_A 表示的B的偏摩尔体积 V_B 的表达式。

6-35　在丙酮的摩尔分数为0.531的丙酮-氯仿混合物中,丙酮的偏摩尔体积为 $74.2\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$,氯仿的偏摩尔体积为 $80.2\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。试求算100g此混合物的体积。纯丙酮的密度为 $1.351\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$,纯氯仿的密度为 $1.240\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$。试求未混合前100g此混合物的体积。

6-36　在25℃时,有一种甲醇的摩尔分数为0.4的甲醇-水混合物。如果往大量的这种混合物中加入1mol水,则混合物的体积增加17.35mL;如果往大量的这种混合物中加入1mol甲醇,则混合物的体积增加39.01mL。试计算将0.4mol甲醇和0.6mol水混合成一种混合物时,此混合物的体积为多少?此混合过程中体积变化为多少?已知25℃时甲醇的密度为 $0.791\ 1\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,水的密度为 $0.997\ 1\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$。

〔答案:26.014mL,1.028mL〕

6-37　已知在20℃时食盐水溶液中食盐的偏摩尔体积随其质量摩尔浓度 m 的变化符合下式

$$V(\text{NaCl})/\text{L} = 17.25 + 1.9m/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - 0.15m^2/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

水的密度为 $0.998\ 23\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$。试写出20℃时食盐水溶液中水的偏摩尔体积 $V(H_2O)$ 与食盐的质量摩尔浓度 m 的关系式。

6-38　试证明下列各式的值均为零:

(1) $\left(\frac{\partial U_B}{\partial V}\right)_{S,n} - \left(\frac{\partial A_B}{\partial V}\right)_{T,n} = 0$

(2) $\left(\frac{\partial S_B}{\partial p}\right)_{T,n} + \left(\frac{\partial V_B}{\partial T}\right)_{p,n} = 0$

(3) $\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial x_B}\right)_{T,p} = 0$($K_x$ 为Henry定律常数)

6-39　试比较下列六种状态的水的化学势:

(a) 100℃、101 325Pa液态;

(b) 100℃、101 325Pa气态;

(c) 100℃、2×101 325Pa液态;

(d) 100℃、2×101 325Pa气态;

(e) 101℃、101 325Pa液态;

(f) 101℃、101 325Pa气态。

(1) $\mu(1)$与$\mu(2)$谁大?

(2) $\mu(3)$与$\mu(1)$相差多少?

(3) $\mu(4)$与$\mu(2)$谁大?

(4) $\mu(3)$与$\mu(4)$谁大？由此可得关于变化方向的什么结论？

(5) 比较 $S_m(1)$与 $S_m(2)$谁大？

(6) 由上述(1)和(4)结果，推论$\mu(5)$与$\mu(6)$谁大，由此可得什么结论？

6－40　若 H_2 气服从状态方程式 $pV_m = RT + \alpha p$，$\alpha = 0.014\ 81 dm^3 \cdot mol^{-1}$是与 T、p 无关的常数。

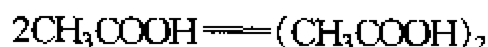
(1) 试计算 10molH_2 气处于 300K、50×101 325Pa 和 300K、20×101 325Pa 的两个状态的 ΔG值。

〔答案：23.304kJ〕

(2) 试求这两个状态的化学势差值。

〔答案：2 330.43J·mol^{-1}〕

6－41　乙酸的摩尔分数为 0.02 的乙酸-苯混合物的凝固点是 4.4℃，乙酸有一部分是处于二聚态



$$2CH_3COOH \rightleftharpoons (CH_3COOH)_2$$

试计算上列二聚作用的平衡常数，纯苯的凝固点是 5.4℃，熔化热是 10.04kJ·mol^{-1}，苯的摩尔质量为 78。假定单体和二聚体形成的是理想混合物。

〔答案：$K_x = 42.814$〕

6－42　凝固点为 －1.9℃ 的海水，在 20℃ 时用反渗透法使其淡化。问最少需要加多大的压力？水的熔化热是 6kJ·mol^{-1}，水的摩尔体积是 0.018dm^3·mol^{-1}。

6－43　25℃ 时，平衡体系中，固态碘(I_2)的蒸气压为 40.66Pa，固态碘在水中的溶解度为 0.001 32mol·dm^{-3}，而以 CCl_4 与 H_2O 两相中的分配系数等于 86.0。假定 25℃ 和 101 325Pa 下固态碘的化学势为零。求算 25℃ 时，固态碘在气相、水、四氯化碳中的标准化学势。

〔答案：19.39kJ·mol^{-1}，16.43kJ·mol^{-1}，5.39kJ·mol^{-1}〕

6－44　25℃ 时，水(1)和丙醇(2)混合物的摩尔分数与蒸气压数据如下

x_1	p_1/133.32Pa	p_2/133.32Pa
1.00	23.8	0
0.99	23.6	2.68
0.98	23.5	5.05
0.95	23.2	10.8
0.90	22.7	13.2
0.80	21.8	13.6
0.60	21.7	14.2
0.40	19.9	15.5
0.20	13.4	17.8
0.10	8.13	19.4
0.05	4.20	20.8
0.00	0.00	21.76

试分别在下列标准态下求出 $x_1 = 0.6$ 时混合物中水与丙醇的活度。

(1) 纯液体为标准态。

〔答案:0.911 8,0.652 6〕

(2) 以与具有亨利定律常数 K 的蒸气压呈平衡的假想液体为标准态。

〔答案:0.231 3,0.050 3〕

(3) 以与蒸气压为 133.32Pa 呈平衡的假想液体为标准态。

〔答案:21.7,14.2〕

6-45　在 -10.7℃时饱和 KCl 溶液(1000g 水中含有 3.30molKCl)与纯冰平衡共存。已知水的凝固热是 $6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,以 0℃纯水为标准态计算饱和溶液中水的活度。

〔答案:0.989〕

6-46　25℃时,1,1-二氯乙烷在水中的溶解度为 $5.06\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$,在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $MgSO_4$ 水溶液中为 $3.16\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$。假定它在水中的活度系数是 1.0,求在 $MgSO_4$ 水溶液中 1,1-二氯乙烷的活度系数。

〔答案:1.6013〕

6-47　已知某二组分混合物中,$RT\ln\gamma_1 = ax_2^2$,其中 γ_1 为组分 1 的活度系数,x_2 为组分 2 的摩尔分数,a 为常数。试导出在一定 T,p 下组分 2 的活度系数 γ_2 与 x_2 的函数关系。

〔答案:$\ln\gamma_2 = \frac{a}{RT}x_2(x_2-2)$〕

6-48　计算下列溶液的离子强度:(1)$0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaCl;(2)$0.3\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $CuCl_2$;(3)$0.3\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ Na_3PO_4;(4)$0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ Na_2HPO_4 + $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaH_2PO_4。

〔答案:0.1;0.9;0.8;0.4〕

6-49　应用 Debye-Hückel 极限公式,计算 25℃时 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $CaCl_2$ 溶液中 $\gamma(Ca^{2+})$、$\gamma(Cl^-)$和 $\gamma_\pm$。

〔答案:0.695 5;0.913 2;0.834 0〕

6-50　25℃时 $Ba(IO_3)_2$ 在纯水中的溶解度为 $5.46\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。假定可以应用 Debye-Hückel 极限公式,试计算该盐在 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $CaCl_2$ 溶液中的溶解度。

〔答案:$7.566\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$〕

参考文献

陈国强,杨进元. 1984. 不同温度下气体溶解度的规律性. 化学通报, 12:38
陈恕华. 1989. 适用于化学反应系统的分配定律. 大学化学, 3:21
高建安. 1986. 关于稀溶依数性公式 $\Delta T = K\cdot m$ 的讨论. 化学通报, 9:42
黄子卿. 1980. 电解质溶液-Debye-Hückel 理论的进展. 化学通报, 5:257
黄子卿. 1979. 气体在水和非水溶剂中的溶度的定标粒子理论. 化学通报, 1:7
贾世忠. 1982. 关于二组分非理想溶液对拉乌尔定律偏差一致的问题. 黄石师范学院学报(自然), 1:30
李曼尼. 1989. 溶液冰点降低图的 p-T 图的讨论. 大学化学, 6:50
李汝雄,李竞庆. 1985. 活度系数与压力的关系. 化学通报, 2:48
林树西. 1988. 渗透压启发式讲授. 大学化学, 2:25
屈松生. 1985. 关于二元混合物对 Raoult 定律偏差的问题. 教材通讯, 1:36
沈报恩、沈东明. 1984. 非理想溶液蒸气压 Raoult 定律的偏差——关于偏差符号问题的讨论. 化学教育,

1:36

沈报恩. 1980. 非电解质溶液理论(一)(二)(三). 化学通报, 1:46;2:119;3:182

童沈阳. 1982. 可编程序计算器在溶液平衡处理中的应用. 化学通报, 3:31

奚正平, 冀春霖. 1989. 二元溶液两组元活度系数的自治性与对 Raoult 定律偏差类型. 化学通报, 11:60

许海函. 1987. 浅谈 GB 的逸度与活度的定义. 化学通报, 4:51

杨成祥. 1981. 关于逸度, 活度问题的几点浅见. 化学通报, 9:53

杨永华. 1997. 关于电解质的化学势和活度. 大学化学, 12(5):14

姚天扬. 1995. 热力学标准态. 大学化学, 10(1):18

姚允斌. 1991. 关于"溶液"内容的修订意见. 物理化学教学文集(二), 北京:高等教育出版社. 152

曾道刚, 李锦珍, 木冠南. 1983. 怎样解释稀溶液凝固点降低. 化学教育, 5:18

张令芬. 1988. 物理化学教学中是否一定要定义 $a_{\pm}$? 大学化学, 3(4):29

赵传钧, 张常群. 1983. 二元混合物对 Raoult 定律的偏差类型的热力学分析. 化学通报, 1:49

郑锡胤. 1980. 缔合溶液热力学. 大连工学院学报, 4:59

周书天. 1987. 关于二元溶液对 Raoult Law 偏差的讨论. 化学通报, 7:36

周志华等. 1981. 无机盐在水中溶解度的规律性. 化学通报, 5:17

朱志昂. 1991. 热力学标准态及化学反应的标准热力学函数. 物理化学教学文集(二), 北京:高等教育出版社. 65

Nash L. K. 1982. 稀溶液的依数定律. 化学通报, 10:49

Robert McIver Jr. 1981. 无溶剂化作用的化学反应. 科学, 3:74

第7章 相 平 衡

7.1 引 言

冰融化成水,水气化成水蒸气,石墨转变成金刚石,在饱和糖水溶液中析出糖晶体等的变化称为聚集状态变化或相变化。这些变化的特征是在某一固定温度和压力下,体系的某些性质发生飞跃式不连续变化。例如,水气化成水蒸气,体系的密度、折光率、摩尔热容等性质发生突变。相变化有别于化学变化,体系内没有化学反应,但与化学反应一样,也有热效应,统称为相变热(如潜热、溶解热等)。本章研究的对象是处于热平衡、力学平衡、相平衡和化学平衡的体系。可分为单组分体系,二组分体系和三组分体系。

对化学工作者来说,原料和产品纯度都有一定的要求。因此,常常需要对原料和产品进行必要的分离和提纯。最常用的分离、提纯方法是结晶、蒸馏、萃取和吸收等。根据相平衡的原理,当相变达到平衡时,就是分离的相对极限。所以,研究相平衡,了解给定条件下相变化的方向和限度,进而计算平衡产率的高低,对于判断分离效能,选择最适宜的分离方法和操作条件,以及进行分离设备的设计等都是非常重要的。相平衡是各种分离过程的理论基础。此外,金属与非金属材料的相组成与材料性能密切相关。所以研究多相体系的相平衡是生产研究合金、超导体、超流体等材料的性能与组成关系的理论依据。

研究相平衡的方法之一是用热力学基本公式推导出体系的温度、压力及各相浓度之间的定量关系。另一种方法是将温度、压力及各相组成的关系用几何图形表示出来。这种几何图形称为相图(phase diagram)。这两种方法有其内在的联系,从第一种方法的数学公式可直接绘制成相图。但对较复杂的体系,很难找到准确的数学表达式,而相图可直接根据实验数据绘制,所以相图是研究相平衡的重要工具。

本章学习的重点是:相律及其应用;相图的绘制、分析及应用;在定量计算方面一是要掌握单组分体系两相平衡时,T 与 p 之间关系的 Clapeyron 方程;另一是多组分体系两相平衡时,利用杠杆规则计算出两相的相对量。

7.2 相 律

相律是相平衡的基本定律。Gibbs 在 1875~1876 年根据热力学基本关系式

导出了相平衡体系中的物种数、相数和独立变数个数之间的定量关系，此定量关系称为相律。相律是物理化学中最具普遍性的规律之一。

7.2.1 几个基本概念

7.2.1.1 相及相数

在体系内部，凡物理性质和化学性质完全相同、均匀一致的部分称为相(phase)。相与相之间有明显的物理界面，可以用机械方法将它们分开。越过相界面时，物理或化学性质发生突变。体系中所包含的相的总数，称为相数，以符号 Φ 表示。

在不发生化学反应的情况下，任何气体均能无限混溶。因此在平衡时，不管体系内部有多少种气体，只能形成一个相。对于液体来说，需视液体间的互溶程度而定，可以有一个、两个或两个相以上共存于一个平衡体系中。例如，乙醇和水可以任意比例互溶，总是形成一个液态均匀体系；苯和水不能以任意比例互溶，可以形成两个液相平衡体系，一个是苯相(水微溶于苯中)，另一个是水相(苯微溶于水中)。一般来说，晶体结构相同的固体便是一个相，但晶体结构不同的同一单质或化合物，则可成为不同的相，例如石墨和金刚石，单斜硫和正交硫等。固态溶液是一个相(固相)，因为它与液态溶液一样，粒子的分散程度是呈分子状态分散，合金便是固态溶液。晶体结构相同的同一种固体，不因其形状和粉碎程度的不同而成为不同的相。

体系内部只有一个相的体系称为均相(单相)体系(homogeneous system)。含两个或两个以上的相的体系称为非均相(多相)体系(hetrogeneous system)。在非均相体系中，若发生一个相变过程，则物质将从一个相转移到另一个相。例如，在糖饱和水溶液中，糖在固相与液相之间转移。在一定温度和压力下，如果物质在各相之间的转移的净速度等于零(即从宏观角度来说，物质停止转移)，各相中的物质组成不随时间而变，则可认为相变过程已达平衡，这种平衡称为相平衡。在相平衡时，体系内各相可以平衡共存，某一物质在各相的化学势相等。

7.2.1.2 物种数和独立组分数

体系中所含的化学物质的种类数称为体系的物种数，用符号 S 表示。应注意，不同聚集态的同一种化学物质不能算两个物种，例如水和水蒸气两相体系中其物种数 $S=1$ 而不是 2。确定平衡体系中所有各相组成所需要的最少的物种数，称为独立组分数(number of independent components)或简称组分数，用符号 C 表示。应注意，独立组分数和物种数是两个不同的概念，有时二者是不同的，而在多相平衡中，重要的是独立组分数这一概念。

如果体系中没有化学反应发生，则在平衡体系中就没有化学平衡存在，这时一

般说来

$$独立组分数=物种数$$

即
$$C=S$$

如果在体系中发生一个独立的、实际发生的(不是可能会发生的)化学反应,则平衡体系还必须满足化学平衡条件,即

$$\sum_B \nu_B\mu_B=0$$

这样,独立物种数要减少一个。如果有 R 个这样的化学反应发生,则减少 R 个物种数。例如由 PCl_5、PCl_3 及 Cl_2 三种物质构成的体系,由于有下列化学平衡



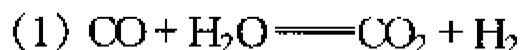
$$PCl_5(气) \rightleftharpoons PCl_3(气)+Cl_2(气)$$

虽然体系中物种数为 3,但独立组分数却为 2。因为只任意确定两种物质,则第三种物质就必然存在,而且组成可由平衡常数所确定,并不在于起始时是否放入此种物质。在这种情况下

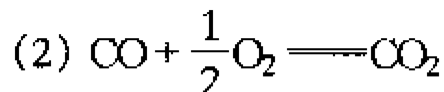
$$独立组分数=物种数-独立化学平衡个数$$

即
$$C=S-R$$

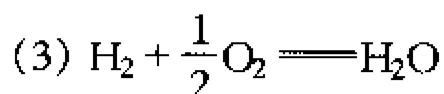
其中 R 为独立化学平衡的个数。要注意"独立"二字,例如在某一气相体系中有下列三个化学反应同时发生



(1) $CO+H_2O = CO_2+H_2$



(2) $CO+\frac{1}{2}O_2 = CO_2$



(3) $H_2+\frac{1}{2}O_2 = H_2O$

但是其中只有两个是独立的(任意两个),因为(2)=(3)+(1),故 $R=2$。

如果化学平衡体系中还有其他独立的限制条件,例如浓度限制条件和体系保持电中性条件,则独立组分数还要减少。例如在上述 PCl_5 的分解反应中,假若指定 PCl_3 与 Cl_2 的物质的量之比为 1:1,或一开始只有 PCl_5 存在,则平衡时 PCl_3 与 Cl_2 的比例一定为 1:1,这时就存在一浓度关系的限制条件。因此体系的独立组分数既不是 3 也不是 2 而是 1。如果这种独立的浓度限制条件的数目用 R' 表示,则任意一体系的独立组分数和物种数应有下列关系

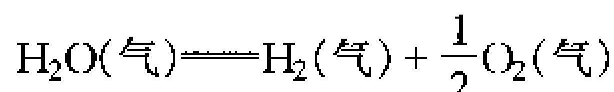
$$独立组分数=物种数-独立化学平衡个数-独立浓度限制条件的数目$$

即
$$C=S-R-R'$$

必须指出,上述化学平衡的浓度限制条件必须是几种物质同处于同一相中,并有一个浓度依赖关系,才能作为限制条件计入 R' 中。例如,$CaCO_3$(固)、CaO(固)和 CO_2(气)三种物质所组成的体系,其中发生化学反应 $CaCO_3$(固)$=CaO$(固)$+CO_2$(气),即使它们的摩尔数相同,但因它们处于不同的相,没有公式可以把它们的浓度联系起来,每一相都是纯物质,摩尔分数不是 0,就是 1,都是固定不变的,因

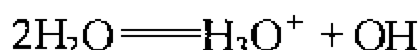
此 $R'=0$。但是,对于 NH_4Cl(固)══NH_3(气)+ HCl(气)的化学反应则不然,由于 NH_3 和 HCl 同处于一个气相,故可以有浓度限制。应该指出,R'只指化学平衡中的浓度限制条件,并非其他限制条件。

下面我们举例说明独立组分数的概念,以 H_2O(液)、H_2(气)和 O_2(气)组成的两相平衡体系为例,如果只研究 H_2 和 O_2 在水中的溶解度,则在这个体系中有三种物质,没有实际发生的化学反应,也没有什么限制条件,故独立组分数为 3。如果在高温下,水全部气化为水蒸气,在气相中实际发生了下列化学反应



$$H_2O(气) = H_2(气) + \frac{1}{2}O_2(气)$$

则由于平衡时,$\mu(H_2O)=\mu(H_2)+\frac{1}{2}\mu(O_2)$,故 $R=1$。如果在体系中开始时没有 H_2 和 O_2,只有水蒸气(即 H_2 和 O_2 全部来自 H_2O 的分解),则$[H_2]=2[O_2]$,$R'=1$。因此,$C=S-R-R'=3-1-1=1$。如果在体系中开始时已有任意比例的 H_2 和 O_2,则$[H_2]=2[O_2]$的浓度限制条件不再存在,$R'=0$,故 $C=3-1=2$。如果在常温下,对由 H_2O(液)、H_2(气)和 O_2(气)组成的二相平衡体系,考虑 H_2O 的电离反应的实际存在:



$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

此时平衡体系中有 H_2O、H_2、O_2、H_3O^+ 和 OH^- 五种物质存在,$S=5$,$R=1$,但为了保持体系的电中性,$[H_3O^+]=[OH^-]$,$R'=1$,故 $C=5-1-1=3$。再以 NaCl(固)溶于水中所组成的体系为例,若只考虑溶解度,则 $S=2$(NaCl 和 H_2O),没有什么限制条件,故 $C=2$。若考虑 NaCl 和 H_2O 的电离平衡,则 $S=6$(NaCl、Na^+、Cl^-、H_2O、H_3O^+ 和 OH^-),但是 $R=2$,$R'=2$($[Na^+]=[Cl^-]$,$[H_3O^+]=[OH^-]$),故 $C=6-2-2=2$。

7.2.1.3 自由度

在不破坏相平衡的条件下,(不产生新相,不消失旧相)能独立变动的强度性质的数目,称为体系的自由度(degree of freedom),用符号 f 表示。或者将体系的自由度理解为确定热力学平衡体系的状态所需的最少的独立强度性质的数目。

7.2.2 相律推导

在相平衡时,如何描述每一相的状态?在多相平衡体系中,在不改变其相的数目的条件下,还能有几个强度性质可以独立变动?必须指出,体系中每一相的容量性质(广度性质),例如体积或质量不影响相平衡。这是因为相平衡条件是物质在各相的化学势相等,化学势是一强度性质。例如,在一定温度和压力下,固态 NaCl 和 NaCl 饱和水溶液所形成的两相平衡体系,其中饱和水溶液的平衡浓度(即 NaCl

在水中的溶解度)与固态 NaCl 的多少无关,也与饱和水溶液的体积无关。如果在多相平衡体系中,各相之间的界面不是刚性绝热的,则各相的温度和压力必定相等。但各相的温度和压力相等,不是相平衡的必要条件。若遇各相之间的界面是刚性绝热的,则在相平衡时各相的温度和压力可以不相等。因为相平衡条件只要求物质在各相中的化学势相等,而物质的化学势是温度、压力和组成的函数。

相律就是在相平衡体系中,联系体系内相数、独立组分数、自由度及影响物质性质的外界因素(如温度、压力、重力场、磁场、表面能等)之间关系的规律。在只考虑温度和压力因素的影响时,平衡体系中相数、独立组分数和自由度之间的关系可表示为下列形式

$$f = C - \Phi + 2 \tag{7-1}$$

式(7-1)就是 Cibbs 相律。式中 f 表示体系的自由度,C 表示独立组分数,Φ 表示相数,2 即为温度和压力两变量。

在相律的推导中应用的代数定理是,n 个方程式能限制 n 个变量。因此,确定体系状态的总变量数与关联变量的方程式数之差就是独立变量数,也就是自由度,即

自由度 = 总变量数 − 变量之间的关系式数

设有一个多相平衡体系包含 S 种物质,分布在 Φ 个相中。对于其中某一个相,如 α 相,除了它的物质的量 n^α 外,还必须知道温度 T^α、压力 p^α 和摩尔分数 $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \cdots x_{S-1}^\alpha$,才能确定 α 相的状态(x 是摩尔分数,由于各组分的摩尔分数之和为 1,所以只要知道 $S-1$ 个组分的摩尔分数,就能确定该相的组成)。n^α 是广度性质,它的大小不影响相平衡。强度性质 T^α、p^α 和 x^α 决定 α 相的平衡状态,一共有 $(S-1)+2=S+1$ 个强度性质。此平衡体系中共有 Φ 个相,似乎需要 $\Phi(S+1)$ 个强度性质,才能确定整个多相平衡体系的状态。但由于体系处于热力学平衡状态,如果各相之间的界面不是刚性和绝热的,则必须满足下列平衡条件

(1) 热平衡条件:各相温度相等,即

$$T^\alpha = T^\beta = \cdots = T^\Phi \text{,共有}(\Phi-1)\text{个等式}$$

(2) 力学平衡条件:各相压力相等,即

$$p^\alpha = p^\beta = \cdots = p^\Phi \text{,共有}(\Phi-1)\text{个等式}$$

(3) 相平衡条件:每种物质在各相的化学势相等,即

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \cdots = \mu_1^\Phi \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \cdots = \mu_2^\Phi \\ \cdots\cdots \\ \mu_S^\alpha = \mu_S^\beta = \cdots = \mu_S^\Phi \end{array}\right\} \text{共有 } S(\Phi-1) \text{ 个等式}$$

(4) 化学平衡条件:设有 R 个独立的化学平衡,则有 R 个关系式

$$\sum_{B} \nu_B \mu_B = 0$$

(5) 同一相中若有 R' 个浓度限制条件

$$变量间关系式数 = S(\Phi-1)+2(\Phi-1)+R+R'$$

$$f = \Phi(S+1)-S(\Phi-1)-2(\Phi-1)-R-R'$$
$$=(S-R-R')-\Phi+2=C-\Phi+2$$

这就推得相律的表达式。如果有某一组分 i 不存在于某一相 δ 中,由于 $x_i^{\delta}=0$,故强度性质的数目减少一个。但是相平衡条件中该物质在各相化学势相等的方程式也相应地减少了一个。因此,不论每一组分是否存在于每一个相中,式(7-1)仍然成立。

在式(7-1)中的2是指外界条件只有温度和压力可影响体系的平衡状态,如果我们指定了温度或指定了压力,则式(7-1)应改写为

$$f^* = C-\Phi+1 \qquad (7-2)$$

式中 f^* 称为条件自由度。如果温度、压力均已指定,则

$$f^{**} = C-\Phi$$

如果除了温度、压力以外,还需考虑其他外界因素(电场、磁场等),假设共有 n 个因素要考虑,则相律可写成更普遍的形式为

$$f = C-\Phi+n$$

在只考虑外界因素 T、p 的条件下,若除独立化学平衡限制条件 R 及浓度限制条件(或电中性限制条件)R' 以外,尚有其他限制条件 N 个时,有一个限制条件,独立变数就减少一个,则相律形式为

$$f = C-\Phi+2-N$$

例7-1 碳酸钠与水可组成下列几种化合物:$Na_2CO_3\cdot H_2O$;$Na_2CO_3\cdot 7H_2O$;$Na_2CO_3\cdot 10H_2O$,试说明

(1) 在101 325Pa下,与碳酸钠水溶液和冰共存的含水盐最多可以有几种?

(2) 在30℃时,可与水蒸气平衡共存的含水盐最多可有几种?

解 此体系由 Na_2CO_3 及 H_2O 构成,$S=2$。虽然可有多种固体含水盐存在,但每形成一种含水盐,物种数增加1的同时,增加1个化学平衡关系式,因此独立组分数仍为2。

(1) 指定101 325Pa下,相律变为

$$f^* = C-\Phi+1=2-\Phi+1=3-\Phi$$

相数最多时自由度最少,$f^*=0$ 时 $\Phi=3$。因此,与 Na_2CO_3 水溶液及冰共存的含水盐最多只能有一种。

(2) 指定30℃时,相律变为

$$f^* = C-\Phi+1=2-\Phi+1=3-\Phi$$

$f^*=0$ 时，$\Phi=3$。因此，与水蒸气共存的含水盐最多可有两种。

例 7-2　求下列情况下体系的独立组分数及自由度。

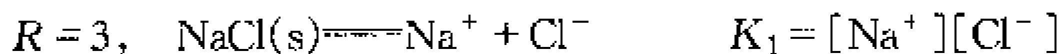
(1) 固体 NaCl、KCl、$NaNO_3$、KNO_3 的混合物与水振荡直达平衡。

(2) 固体 NaCl 和 KNO_3 与水振荡直达平衡。

解　(1) $S=9$，NaCl(s)、KCl(s)、$NaNO_3$(s)、KNO_3(s)



$H_2O(l)$、Na^+、Cl^-、K^+、NO_3^-



$R=3$，　$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$　　$K_1=[Na^+][Cl^-]$



$KCl(s) \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$　　$K_2=[K^+][Cl^-]$



$NaNO_3(s) \rightleftharpoons Na^+ + NO_3^-$　　$K_3=[Na^+][NO_3^-]$



$KNO_3(s) \rightleftharpoons K^+ + NO_3^-$　　$K_4=[K^+][NO_3^-]$

$$=\frac{K_2K_3}{K_1}$$

上述四个化学反应中，独立的只有三个，故 $R=3$。

$R'=1$，$[Na^+]+[K^+]=[Cl^-]+[NO_3^-]$，电中性。$C=S-R-R'=9-3-1=5$，$\Phi=5$，$f=C-\Phi+2=5-5+2=2$。

(2) $S=7$，NaCl(s)；KNO_3(s)；$H_2O(l)$；Na^+；Cl^-；K^+；NO_3^-。

$R=2$，$NaCl(s)=Na^+ + Cl^-$；$KNO_3(s)=K^+ + NO_3^-$

$R'=2$，$[Na^+]=[Cl^-]$；$[K^+]=[NO_3^-]$

$[Na^+]+[K^+]=[Cl^-]+[NO_3^-]$

这三个浓度限制条件中，独立的只有两个，故 $R'=2$。$C=S-R-R'=7-2-2=3$，$\Phi=3$，$f=3-3+2=2$。

7.3　单组分体系

单组分体系就是由纯物质所组成的体系。如果体系内没有化学反应发生，则对于这种体系，$C=1$，根据相律

$$f=1-\Phi+2=3-\Phi$$

可能有下列三种平衡体系：

$\Phi=1$，$f=2$，称为双变量体系

$\Phi=2$，$f=1$，称为单变量体系

$\Phi=3$，$f=0$，称为无变量体系

由此可知，单组分体系最多只能有三个相平衡共存，而自由度最多等于2。因此，常取压力 p 和温度 T 两个独立变数作为坐标，绘制成平面图来表示体系的相平衡状态(广度性质除外)，这种状态图就是相图。相图上的每一个点代表一定的 T 和

p,用来描述单组分体系的相应的每一个平衡状态(不考虑相中物质的量)。

7.3.1 水的相图

纯水的 $p\sim T$ 相图如图 7-1 所示。

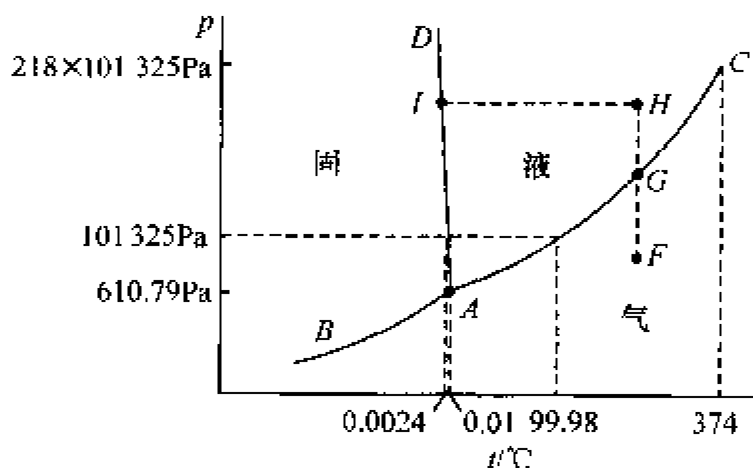


图 7-1 水的相图

图中“气”、“液”、“固”三个区域为单相区,分别代表气相区、液相区和固相区。单相区内自由度为2,即必须用 p 和 T 两个变数来确定体系的状态。

图中曲线表示有两个相平衡共存,自由度为1;确定了 T,p 亦随之而定,才能保持两相平衡共存。例如,在气液两相平衡体系中,我们可以沿着 AC 曲线(A 和 C 两点除外)任意改变 T;但一旦 T 被确定后,p(在 T 时水的平衡蒸气压)亦随之而固定不变;反之亦然。一定压力 p 下的液体的沸点,就是平衡蒸气压等于 p 时的平衡温度。而液体的正常沸点是指液体的平衡蒸气压等于 101 325Pa 的平衡温度。曲线 AC 表示水的沸点与平衡蒸气压(亦称饱和蒸气压)的函数关系。

在一定压力下,固体的熔点是在该压力 p 时固液两相平衡共存的平衡温度。曲线 AD 表示水的固液两相平衡曲线,亦即冰的熔点与平衡蒸气压的函数关系。由图可知,冰的熔点随着压力的升高而缓慢下降。固体的正常熔点是压力为 101 325Pa时的熔点。冰的正常熔点是 0.0024℃。冰点 0.00011℃ 是101 325Pa 下,冰与饱和了空气的水成两相平衡时的平衡温度(水中溶解的空气降低了纯水的凝固点)。对于纯物质来说,在一定压力下,液体的凝固点等于固体的熔点。

曲线 AB 表示固气两相平衡,在低于 610.79Pa 压力下加热冰,冰升华成水蒸气而不熔化成液态水。

图中 A 点称为三相点(triple point),在此点冰、水和水蒸气平衡共存,$f=0$。单组分体系的三相点出现在一定 T 和 p。水的三相点的温度作为热力学温标 T 的固定参考点,并规定为 273.16K。根据摄氏温标 t 的定义:$t/℃ = T/K - 273.15$,水的三相点的 $t=0.01$℃,平衡蒸气压为 610.79Pa。应当指出不应把水的三相点和水的冰点相混淆。水的冰点是指被101 325Pa下的空气所饱和了的水(已

不是单组分体系)与冰呈平衡的温度,此时固相和液相所受的压力是101 325Pa,它是空气和水蒸气的总压力。由于压力的增加及水中溶有空气均使水的凝固点下降。当体系压力由 610.79Pa 增加到101 325Pa时,可由 Clapeyron 方程算得水的凝固点下降了 0.007 47℃;而由于水中溶有空气,可由稀溶液的凝固点下降公式算得水的凝固点降低了 0.002 42℃。这两种效应之和 0.007 47 + 0.002 42 ≈ 0.009 89。即水的冰点比水的三相点降低了 0.009 89℃。既然规定水的三相点为 0.01℃(273.16K),则水的冰点为 0.000 11℃,通常近似当作 0℃。

在高压下,冰具有不同的晶体结构,其相图如图 7-2 所示,图中普通冰以 Ⅰ 表示。纯水的不同相之间所形成的三相点列于表 7-1 中。

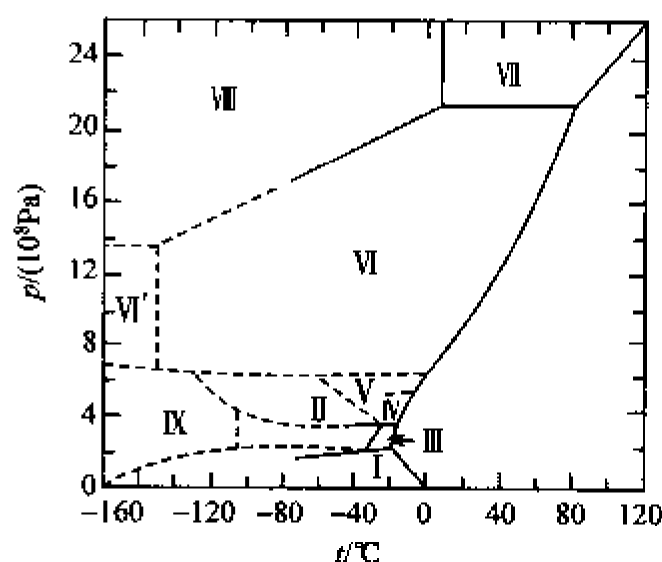


图 7-2　高压下冰的不同晶型的相图

表 7-1　纯水的三相点

平　衡　相	压　力 p	温　　度 t/℃
冰Ⅰ-液-气	610.79Pa	+0.01
冰Ⅰ-液-冰Ⅲ	2.115×10^8Pa	-22.0
冰Ⅰ-冰Ⅱ-冰Ⅲ	2.170×10^8Pa	-34.7
冰Ⅱ-冰Ⅲ-冰Ⅴ	3.510×10^8Pa	-24.3
冰Ⅲ-液-冰Ⅴ	3.530×10^8Pa	-17.0
冰Ⅴ-液-冰Ⅵ	6.380×10^8Pa	+0.16
冰Ⅵ-液-冰Ⅶ	22.400×10^8Pa	+81.6

假设我们将一定量水置于用活塞封闭的容器中,并置此容器于 200℃ 恒温浴中,活塞上的压力为 50 662.5Pa,这个平衡状态相当于图 7-1 中的 F 点。F 点的状态是气态,因此不管原先放入容器中的是冰、水或水蒸气,达到平衡态时在 200℃ 和 50 662.5Pa 下均为水蒸气。在保持温度不变条件下,慢慢增加活塞上的

压力,到达压力为 G 点所代表的数值时,水蒸气开始凝结成液态水,在恒温恒压下继续凝结,直至所有水蒸气都凝结成水。在凝结过程中,体系的体积缩小,G 点上水和水蒸气的相对量在改变着。我们在上面已经指出过,相中物质的量的改变并不影响相平衡。因此在恒温恒压下的凝结过程中,水与水蒸气始终保持两相平衡共存。一旦水蒸气全部凝结成水后,此时两相状态变成单相状态,在恒温下继续增加压力至 H 点,在 G 与 H 之间只有一个液相(水)存在。如果在 H 点我们把容器从恒温浴中取出,并在恒压下冷却至 I 点,液体水开始凝固成冰,出现固液两相平衡共存状态,温度将保持不变,直至所有水都凝固成冰为止。在恒压下冷却冰,只降低单相体系(冰)的温度。

如果我们在 G 点慢慢加热密封体系,并保持体系的体积不变,则体系的温度和压力将继续上升。因为我们是保持气液两相平衡共存,加热过程是可逆的,所以体系的平衡状态由 G 沿 AC 曲线移至 C 点。在此过程中,T 和 p 同时在相应地增加,并观察到液相密度降低,气相密度增加,体系始终处于平衡状态。到达 C 点时,液相密度等于气相密度,两相体系变成单相体系,气液平衡曲线到此为止,C 点称为物质的临界点(critical point)。单组分体系的临界点出现在一定的 T 和 p,称为临界温度 T_c 和临界压力 p_c。水的 $T_c=647\text{K}$,$p_c=22\ 088.85\times10^3\text{Pa}$。在临界温度 T_c 以上的任何温度下,气液两相不能平衡共存,用恒温加压方法不能使气体变成液体。应当指出,我们可以用改变 T 和 p 的方法,从 F 点出发,绕过临界点 C,不与 AC 曲线相交,达到 H 点,从而不会发生两相平衡共存的凝结过程。在这样的过程中,体系始终保持单相,其密度不发生突变,而是均匀连续地增加,蒸气渐渐变成液体。人们用"流体"(fluid)来称呼此连续变化中的气体或液体。通常把温度在 T_c 以下,摩尔体积在 V_c 以下的流体称为液体,不符合这两条件的流体称为气体。温度在临界温度以下,摩尔体积在 V_c 以上的气体也称为蒸气。

7.3.2 CO_2 的相图

图 7-3 表示 CO_2 的相图。CO_2 的熔点随压力增加而升高,与冰的情况相反。CO_2 的三相点压力为 $5.1\times101\ 325\text{Pa}$,温度为 $-57℃$。因此,在101 325Pa下,固态 CO_2 直接气化成 CO_2 气体,而不熔化成液态 CO_2。这是把固态 CO_2 称为"干冰"(dry ice)的由来。

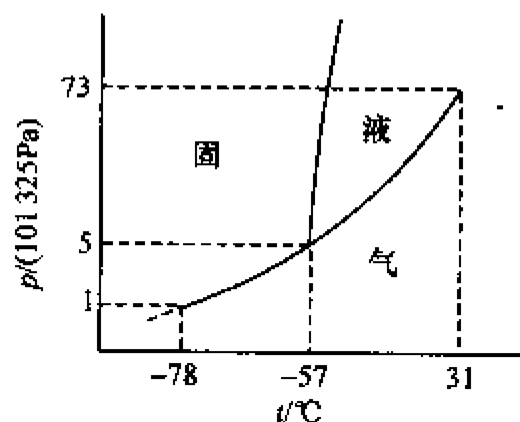


图 7-3 CO_2 的相图

在很高压力下,冰有各种不同的晶型,如图 7-2所示。这种现象也出现在其他纯物质中,如硫、磷等(见硫、磷的相图),称为同质多晶现象(polymorphism)。同质多晶现象分为两类:对映现象(enantiotropy)和单变现象(monotropy)。

7.3.3 硫的相图

硫有两种晶型:正交硫和单斜硫。正交硫在常温下稳定,单斜硫在高温下稳定。两种固态硫和液态、气态硫可以四种不同的单相存在,并能导致下列两类多相平衡:

二相平衡	三相平衡
(1) S(正交)- S(气)	(1) S(正交)- S(单斜)- S(液)
(2) S(单斜)- S(气)	(2) S(正交)- S(液)- S(气)
(3) S(正交)- S(液)	(3) S(单斜)- S(液)- S(气)
(4) S(单斜)- S(液)	(4) S(正交)- S(单斜)- S(气)
(5) S(液)- S(气)	
(6) S(正交)- S(单斜)	

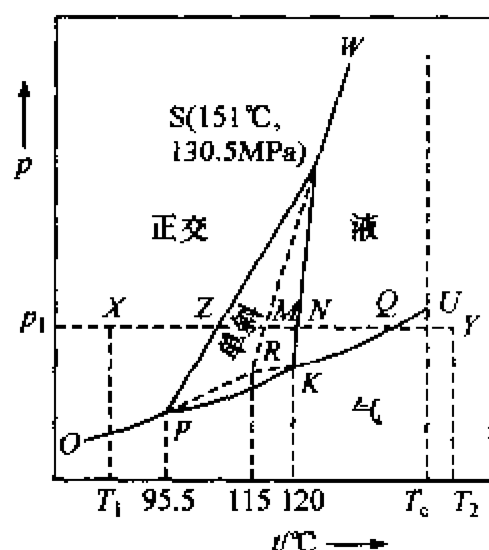


图 7-4　硫的相图

由相律可知,在硫的相图上得到四个双变量单相区,六条单变量两相平衡曲线和四个无变量三相点。因为 $f=0, \Phi=3$,所以单组分体系不可能有四相平衡共存的情况,即不可能有 S(正交)- S(单斜)- S(液)- S(气)平衡体系。

图 7-4 表示硫的相图。四个单相区已在图中标志出。曲线 *OP* 和 *PK* 分别是正交硫和单斜硫的升华曲线(气固平衡),*KU* 是液态硫的饱和蒸气压曲线(气液平衡)。在 *P* 点(95.5℃),正交硫转变为单斜硫,是无变量三相点。相当于 S(正交)- S(单斜)- S(气)三相平衡。在 *K* 点(120℃),单斜硫熔化为液态硫,也是无变量三相点,相当于 S(单斜)- S(液)- S(气)(因此,*K* 点不是二相平衡的硫的熔点)三相平衡。*PS* 表示两种晶型硫的转变温度与压力的关系曲线,是 S(正交)- S(单斜)二相平衡。*KS* 表示单斜硫的熔点与压力的关系曲线,是 S(单斜)- S(液)二相平衡。*PS* 和 *KS* 相交于 *S* 点,此点是 S(正交)- S(单斜)- S(液)三相平衡(151℃)。最后,*SW* 表示正交硫的熔点与压力的关系曲线,是 S(正交)- S(液)二相平衡。以上都是可以得到的稳定相平衡体系。在 *PS*、*PK* 和 *KS* 三条曲线所包围的区域内,单斜硫可以稳定地存在。压力在 *OP*、*PK* 和 *KU* 曲线以上,温度在临界温度 *U* 以下不可能稳定地存在硫蒸气。温度在 *U* 点以上,不论在多高压力下,不可能存在稳定的液态硫。

其余可能出现的相平衡都是亚稳定的。例如,迅速加热,可使正交硫处于亚稳状态,沿虚线 *PR* 至 *R* 点(115℃)熔化,*R* 点是三相点,即 S(正交)- S(液)- S(气)

三相平衡。在 PR 虚线上正交硫与硫蒸气处于亚稳二相平衡。同样地，在 KR 虚线上液态硫与硫蒸气处于亚稳二相平衡。RS 虚线表示正交硫的亚稳熔点与压力的关系曲线。显而易见，当这些亚稳相平衡发生变化时，都不可能出现单斜硫，而是正交硫沿 RS 虚线直接变为液态硫，或者沿 PR 虚线直接变为硫蒸气，都不经过单斜硫晶型阶段。

在 95.5℃时（P 点）两种晶型硫与硫蒸气同时平衡共存，此温度称为转变温度（transition temperature），处在两种硫的熔点以下，因此转变可以在任一方向进行。这种可逆型的相转变是对映现象的特征。硫的正常沸点是 444.6℃。

7.3.4 磷的相图

磷的同质多晶现象属于这样一种类型，其相转变只能在一个方向上进行，是不可逆的。这类物质的熔点低于转变温度，即在到达转变温度以前，物质就已经熔化了。众所周知，磷有红磷和白磷两种晶型。白磷在所有压力和温度下都是亚稳的，所以比红磷具有更高的蒸气压。蒸气压较高，自由能也高，因此比较不稳定。图 7－5 表示磷的相图。由图可知，转变温度 t_{tr} 处在熔点 t_m 以上，所以相转变只能在一个方向进行，即由白磷转变为红磷。这种不可逆型的相转变是单变现象的特征。

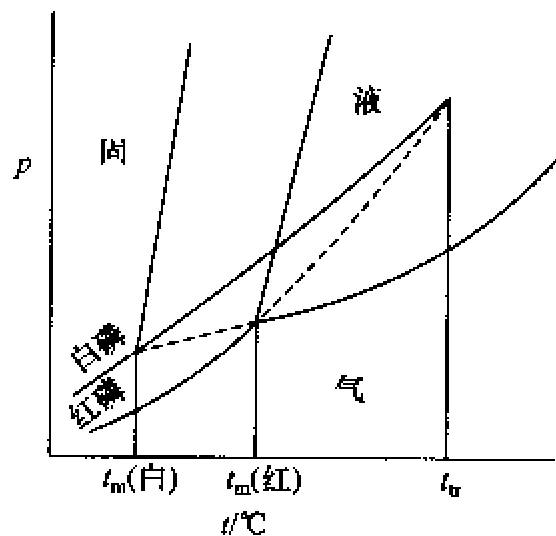


图 7－5 磷的相图

气液两相平衡曲线终止在临界点，已如上所述。人们会问固液两相平衡曲线在高压下是否也会出现临界点？这个问题目前还无法回答。但至今还未曾发现固液的临界点。

从理论上来说，在任意两相平衡共存下，允许出现临界点。当单组分的任意两相 1 和 2 平衡共存时，有下列五个方程式，共有六个变数：p_1、$V_{m,1}$、T_1、p_2、$V_{m,2}$、T_2，

$$\left.\begin{array}{l} p_1 = p_2 \\ T_1 = T_2 \\ \mu_1(T_1, p_1) = \mu_2(T_2, p_2) \end{array}\right\} \text{相平衡条件}$$

$$\left.\begin{array}{l} p_1 = p_1(V_{m,1}, T_1) \\ p_2 = p_2(V_{m,2}, T_2) \end{array}\right\} \text{状态方程式}$$

因此，六个变数中只有一个是独立的。例如，在气液平衡曲线上，平衡蒸气压随平衡温度而变，自由度 $f=1$。如果在某一温度下，$V_{m,1} = V_{m,2} = V_c$，此温度就是临

界温度 T_c。此时两相性质相同(同时具有相同的对称性),成为单相,相应的压力和体积分别称为临界压力 p_c 和临界体积 V_c。在临界点上没有一个变数是独立的,所以体系的自由度为零,$f=0$。应该指出,在固-固和液-液平衡中,有时虽然两种晶体或液体在某一温度和压力下,具有相同的摩尔体积,但其结构不同,此时体系的状态仍然不是临界状态。

在气-液平衡的临界点上,$\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c}=0$,$\left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c}=0$。

因为在平衡时任何物质的 $\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T<0$,所以

$$\lim_{\substack{T\to T_c\\ V\to V_c}}\left[-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]=\infty$$

这就是说,在临界点上,任何物质的恒温压缩系数 κ 变成 $+\infty$。

7.4　Clapeyron 方程式

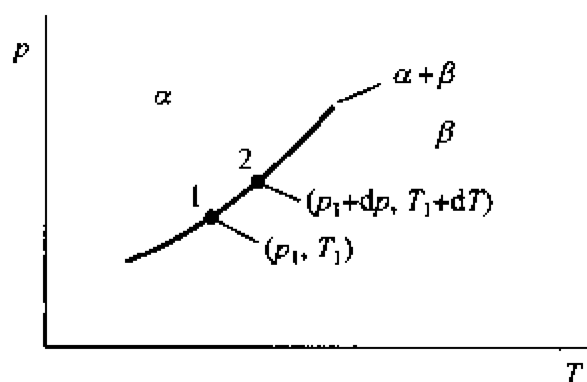


图 7-6　单组分体系中两相平衡曲线上的相邻两点

在单组分体系的 $p\sim T$ 相图中,曲线代表两相平衡共存。我们考虑这种两相平衡曲线上的两个非常接近的点 1 和 2(图 7-6)。曲线可以代表任意两相平衡共存,用 α 和 β 代表任意两相。单组分体系中两相平衡的条件是

$$\mu^\alpha=\mu^\beta$$

单组分体系的 $\mu=G_m$,因此

$$G_m^\alpha=G_m^\beta$$

在点 1 上　　$G_{m,1}^\alpha=G_{m,1}^\beta$

在点 2 上　　$G_{m,2}^\alpha=G_{m,2}^\beta$　或　$G_{m1}^\alpha+dG_m^\alpha=G_{m,1}^\beta+dG_m^\beta$

从点 1 到点 2,各相摩尔自由能变化相等,体系仍处于两相平衡即

$$dG_m^\alpha=dG_m^\beta$$

因为　　$dG_m=-S_m dT+V_m dp$

所以　　$$-S_m^\alpha dT+V_m^\alpha dp=-S_m^\beta dT+V_m^\beta dp \tag{7-3}$$

式中 dT 和 dp 代表从点 1 变到点 2,体系的温度和压力的微小变化。将式(7-3)改写成

$$(V_m^\beta-V_m^\alpha)dp=(S_m^\beta-S_m^\alpha)dT$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{(S_{\mathrm{m}}^{\beta}-S_{\mathrm{m}}^{\alpha})}{(V_{\mathrm{m}}^{\beta}-V_{\mathrm{m}}^{\alpha})}=\frac{\Delta S_{\mathrm{m}}}{\Delta V_{\mathrm{m}}}=\frac{\Delta S}{\Delta V} \tag{7-4}$$

式中 ΔS_{m} 和 ΔV_{m} 分别代表物质从 α 相变到 β 相时相变过程中体系摩尔熵变和摩尔体积变化(当然,从 β 相变到 α 相时,ΔS_{m} 和 ΔV_{m} 的符号都改变,但它们的比值的符号不变,因此可以不必考虑相变化的方向)。式(7-4)就是 Clapeyron 方程式,它给出两相平衡曲线的斜率,亦即平衡压力与平衡温度的函数关系的具体形式。

由于相变过程中体系处于平衡状态,过程是可逆的,所以 $\Delta S_{\mathrm{m}}=\Delta H_{\mathrm{m}}/T$,代入式(7-4)得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H_{\mathrm{m}}}{T\Delta V_{\mathrm{m}}}=\frac{\Delta H}{T\Delta V} \tag{7-5}$$

式(7-5)是 Clapeyron 方程式的另一种形式。在推导式(7-4)和(7-5)时,我们没有引入任何近似假定,因此对于单组分体系的任意两相平衡来说,此两式的结果是绝对正确的。

对于液→气相变过程来说,$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}$ 和 $\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}V_{\mathrm{m}}$ 均为正值,故 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ 是正值,在 $p\sim T$ 相图中,气液平衡曲线的斜率是正的。对于固→气相变过程来说,情况也相同。对于固→液相变过程,$\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}$ 总是正值,$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}V$ 对绝大多数物质来说是正值,但对极少数物质存在着是负值的情况。例如冰熔化成水,摩尔体积减小,故水的固液平衡曲线的斜率是负的,曲线向左倾斜。(Ga 和 Bi 的固液平衡曲线的斜率也是负的)。

对于有气相参与的相变过程,例如液→气和固→气相变过程,$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}\gg V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}}$(或 $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{s}}$),故 $\Delta V_{\mathrm{m}}\approx V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}$。假定气相具有理想气体性质,则 $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}=RT/p$。在上述情况下,Clapeyron 方程式变为

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H_{\mathrm{m}}}{RT^2} \tag{7-6}$$

式(7-6)为近似式,称为 Clapeyron-Clausius 方程式,它只适用于固-气和液-气平衡。此式不适用于高蒸气压的情况,因为在此种情况下,蒸气不服从理想气体状态方程式,固体或液体的体积与蒸气体积相比,也不能忽略不计。式中 ΔH_{m} 是摩尔相变热,与相转变温度有关。一旦转变温度 T 被确定后,转变压力 p 随之而定,所以 p 不是两相平衡中的独立变数。

我们再假定在两相平衡的温度变化范围内,ΔH_{m} 是一常数,则积分式(7-6)得

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=-\frac{\Delta H_{\mathrm{m}}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \tag{7-7}$$

令 $p_1=101\ 325\mathrm{Pa}$,则 $T_1=T_0$(液体的正常沸点或固体的正常升华点),式(7-7)

变为

$$\lg p=\frac{\Delta H_{\rm m}}{2.303R}\cdot\frac{1}{T_0}-\frac{\Delta H_{\rm m}}{2.303R}\cdot\frac{1}{T}$$

令

$$A\equiv-\frac{\Delta H_{\rm m}}{2.303R}\qquad B\equiv\frac{\Delta H_{\rm m}}{2.303RT_0}$$

则

$$\lg p=\frac{A}{T}+B \tag{7-8}$$

式(7－8)就是常用的饱和蒸气压与温度的关系式。若已从实验测定得一系列平衡压力与平衡温度的相应数据,则可利用式(7－8)以 $\lg p$ 对$\frac{1}{T}$作图,所得直线的斜率为$-\frac{\Delta H_{\rm m}}{2.303R}$,这是测定物质的气化热或升华热的一种方法。必须指出,ΔH 是温度的函数,只能假定它在某一合理的温度范围内是一常数。因此式(7－8)不适用于较大的温度范围。不同温度下,水的摩尔气化热(单位为 4.184kJ/mol)为 0℃:10.8;100℃:9.7;200℃:8.4;300℃:6.0;350℃:3.8;370℃:1.9;374℃:0。在接近水的临界温度 374℃时,$\Delta H_{\rm m}$ 很快下降。根据 Clapeyron 方程式

$$\Delta_{\rm vap}H_{\rm m}=T(V_{\rm m}^{\rm g}-V_{\rm m}^{\rm l})\left(\frac{{\rm d}p}{{\rm d}T}\right)$$

当 $T\to T_{\rm c}$ 时,$V_{\rm m}^{\rm g}=V_{\rm m}^{\rm l}$,因此 $\Delta_{\rm vap}H_{\rm m}=0$,即

$$\lim_{T\to T_{\rm c}}\Delta_{\rm vap}H_{\rm m}=0$$

我们也可证明

$$\left(\frac{{\rm d}\Delta_{\rm vap}H_{\rm m}}{{\rm d}T}\right)_{T=T_{\rm c}}=-\infty$$

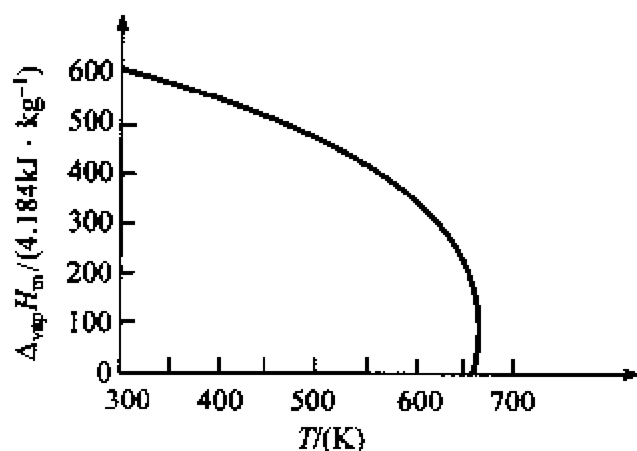


图 7－7　水的气化热与温度的关系

图 7－7 的实验结果证实了上述理论预言。

在应用式(7－7)和式(7－8)求算单组分体系气-液平衡时 T 与 p 的关系时,需要知道液体的摩尔蒸发热。当缺乏蒸发热数据时,可以用经验规则进行估算。例如对正常液体(即非极性液体,液体分子不缔合)来说,有下列规则

$$\frac{\Delta_{\rm vap}H_{\rm m}}{T_{\rm b}}\approx 88{\rm J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

即特鲁顿(Trouton)规则。其中的 $T_{\rm b}$ 为正常沸点。应注意此规则不能用于极性较

强的液体。

例 7-3 正己烷的正常沸点为 69℃。估算 60℃之蒸气压。

解 用特鲁顿规则计算摩尔蒸发热 $\Delta_{vap}H_m$

$$\Delta_{vap}H_m = 88\times(273.15+69) = 30.11(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

应用式(7-7)得

$$\lg\frac{101\ 325\text{Pa}}{p_1} = \frac{30.11\times10^3\times9}{2.303\times8.314\times333.15\times342.15} = 0.124\ 2$$

$$\frac{101\ 325\text{Pa}}{p_1} = 1.331$$

$$p_1 = 76\ 126.97\text{Pa}$$

7.5 二级相变化

如上所述,当单组分相变过程在恒温恒压下达平衡时,两相的摩尔自由能相等。但是,在两相之间存在着体积 V、熵 S 和焓 H 的不连续变化。因为 V、S 和 H 是自由能 G 的一阶导数,即

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad H = -T^2\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p$$

所以在相转变温度 $T = T_{tr}$时

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_{T_{tr}} = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial p}\right)_{T_{tr}} - \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial p}\right)_{T_{tr}} \neq 0$$

$$\Delta H = T\Delta S = -T\left[\left(\frac{\partial G^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T}\right)_p\right] \neq 0$$

这种相变化称为一级相变化(first order phase transition)。在一级相变化中,体系与环境之间有热交换,$Q_p = \Delta H \neq 0$。由于 T_{tr}保持不变,故 $C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 变为无限大。图 7-8 表示在一级相变化中,V、H、G_m、S 和 C_p 分别与 T 的变化关系。总之,在一级相变化中有自由能的一阶导数的不连续变化。

另有一种相变化,其中自由能的一阶导数是连续变化的,即 $\Delta V = 0, \Delta S = 0$, $Q_p = \Delta H = T\Delta S = 0, \Delta U = \Delta(H - pV) = \Delta H - p\Delta V = 0$,但是自由能的二阶导数是不连续变化的。例如

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{\partial\left[\frac{T^2\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p}{\partial T} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_p$$

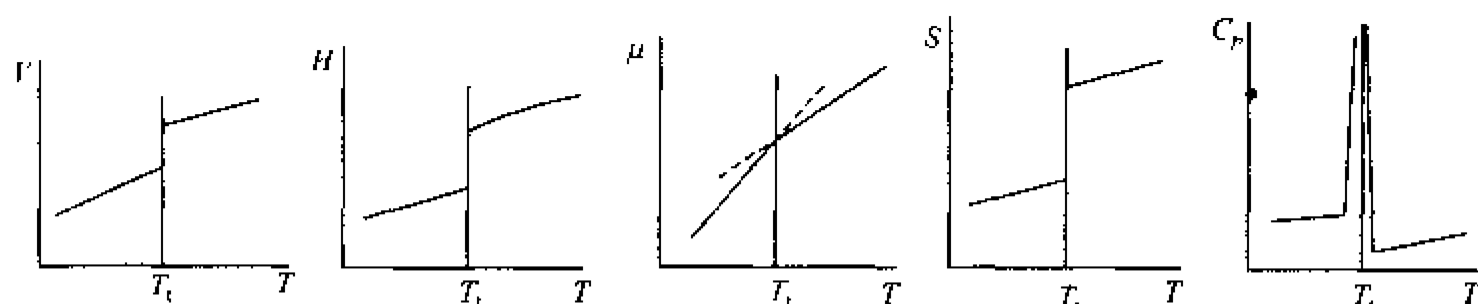


图 7-8　一级相变化

此时 Clapeyron 方程式当然没有意义了。这种相变化称为二级相变化,例如,某些金属在其居里点(Curie point)下由铁磁性转变为反磁性(由有序变为无序);某些金属(例如,Hg 和 Pb)在低温下转变为超导体(电阻为零)(Hg 在101 325Pa下的转变温度为 4.2K,Pb 在101 325Pa下的转变温度为 7.2K);某些高聚物的转变等。在二级相变化中,V、S、H、G 的变化是连续的,但 C_p、κ 和 α 的变化是不连续的。图 7-9 表示二级相变化中,V、H、G_m、S、C_p、κ 和 α 分别与 T 的变化关系。总之,在二级相变化中有自由能的二阶导数的不连续变化。

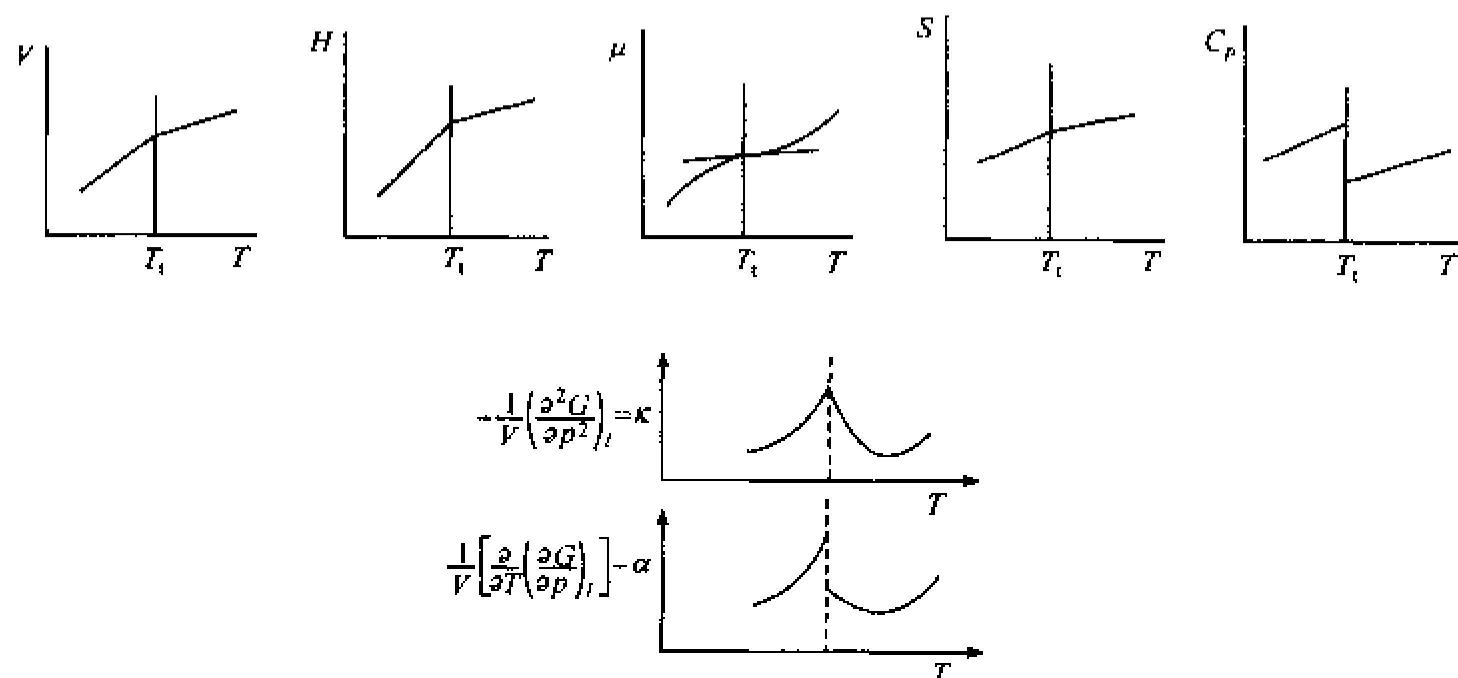


图 7-9　二级相变化

还有一种所谓 λ 相变化(λ phase transition),其中 $\Delta H = T\Delta S = 0$,$\Delta V = 0$,但是在转变温度 T_λ 下,C_p 趋于无限大,如图 7-10 所示。由于这种相变化中体系的

$C_p \sim T$ 曲线形状如希腊字母λ(lambda),故命名为λ相变化。He 从一种液态Ⅰ转变为另一种液态Ⅱ是λ相变化。在转变温度 T_λ(称为λ点)以下,液态氦Ⅱ具有特殊的流动性质,没有熵或黏度,称为超流体(superfluid)。氦在 $T \to 0$ 时,仍以液态存在(高压下除外),图 7-11 表示 He 的相图。氦是已知纯物质中惟一能以两种不同的各向同性(isotropic)液体平衡共存的物质。许多有机液体也能以两种不同的液态存在。但是,只有其中之一是各向同性的,而另一种是各向异性的(anisotropic)。

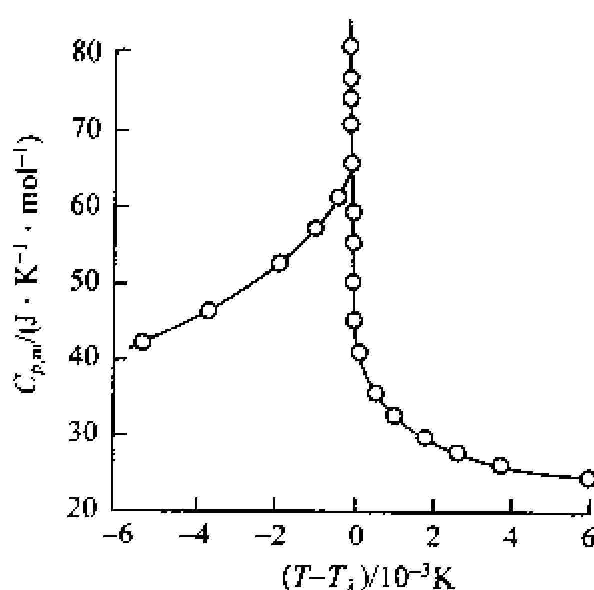


图 7-10 ^{4}He 的λ曲线

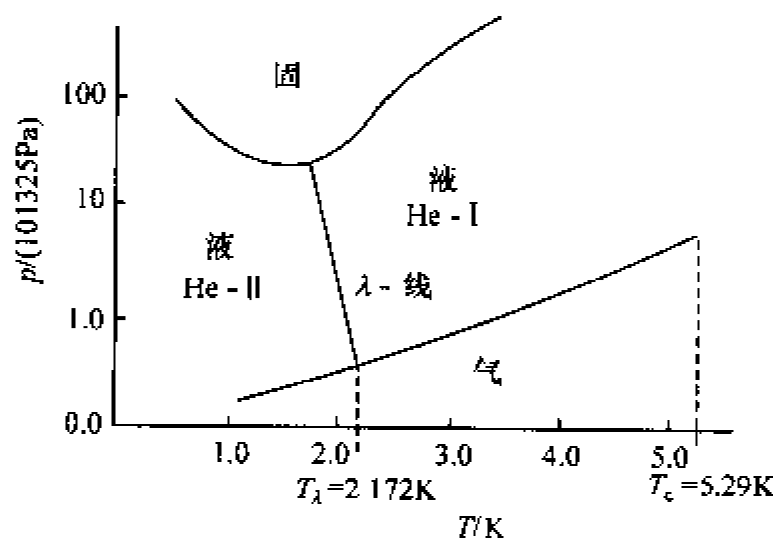


图 7-11 ^{4}He 的相图

7.6 外压或惰性气体对液体蒸气压的影响

相律告诉我们,纯液体的饱和蒸气压只与温度有关。这就是说,一定温度下纯液体与其自身蒸气平衡共存时蒸气的压力(即饱和蒸气压)只决定于气液两相所处的平衡温度。但是,如果在液面上施加外压或在蒸气中加入一种不溶于该液体的惰性气体,则液体的饱和蒸气压就会升高。在液面上施加外压可用刚性透热半透膜来实现,这种半透膜只允许蒸气透过,而不允许液体透过。根据相平衡条件

$$\mu^{g}(T, p_s) = \mu^{l}(T, p)$$

式中 μ^g 代表气相中物质的化学势,它是温度 T 和该物质的饱和蒸气压 p_s 的函数;μ^l 代表液相中物质的化学势,它是温度 T 和液面上所受压力 p 的函数。应该指出,气相的压力 p_s 不等于液相的压力 p,这是因为两相界面是刚性的。但是这

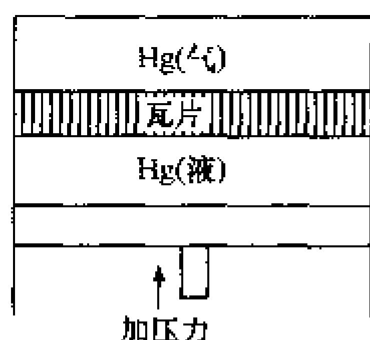


图 7-12　两相压力不等的相平衡

并不影响相平衡的存在,因为两相压力相等不是相平衡的必要条件(图 7-12)。

对于纯物质来说,$\mu = G_m$,故

$$G_m^g(T, p_s) = G_m^l(T, p)$$

写成微分式　　$dG_m^g = dG_m^l$

在恒温条件下有　　$V_m^g dp_s = V_m^l dp$

重排上式得　　$\dfrac{dp_s}{dp} = \dfrac{V_m^l}{V_m^g}$

由于 $V_m^l \ll V_m^g$,故蒸气压受外压影响很小(临界点附近除外)。假定气相具有理想气体性质,则

$$V_m^g = \frac{RT}{p_s}$$

代入后得

$$\frac{dp_s}{dp} = \frac{V_m^l}{RT/p_s} \quad d\ln p_s = \frac{V_m^l}{RT} dp$$

因为 V_m^l 随压力变化不大,故可视作常数,积分上式得

$$\ln \frac{p_s}{p_s^*} = \frac{V_m^l}{RT}(p - p_s^*) \tag{7-9}$$

式中 p_s^* 代表当外压不存在时(即液面上只有自身蒸气存在),纯液体在温度为 T 时的饱和蒸气压;p 代表有外压存在时液面上所受的压力;p_s 代表在 p 压力下纯液体在温度为 T 时的饱和蒸气压。纯液体的饱和蒸气压同时与温度和压力有关,这与相律并不矛盾。相律表示式(7-2)只适用于平衡体系中各相压力相等的情况。现在所讨论的体系是两相处于不同的压力,因此相律的表示式应为

$$f = C - \Phi + 3 = 1 - 2 + 3 = 2$$

这种体系的自由度为 2。

下面考虑惰性气体对液体蒸气压的影响。这是利用不溶于液体中的气体作为传递压力的介质,对液体施加压力的方法。此时气相中就不止一个组分了,成为混合气体(蒸气和惰性气体)。相平衡时

$$\mu_i^g(T, p_s) = \mu_i^l(T, p)$$

式中 μ_i^g 是气相中物质 i 的化学势,它是温度 T 和该物质的蒸气分压 p_s 的函数;μ_i^l 是液相中物质 i 的化学势,它是温度 T 和液面上的总压 p(蒸气压力和惰性气体压力之和)的函数。

$$\mu_i^g = \mu_i^g(T, p, x_i)$$

$$d\mu_i^g = \left(\frac{\partial \mu_i^g}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial \mu_i^g}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial \mu_i^g}{\partial x_i}\right)_{T,p} dx_i$$

$$= -S_i\mathrm{d}T + V_i\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_i^{\mathrm{g}}}{\partial x_i}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_i$$

在恒温下，$\mathrm{d}T = 0$，故

$$\mathrm{d}\mu_i^{\mathrm{g}} = V_i\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_i^{\mathrm{g}}}{\partial x_i}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_i$$

由于液相是纯物质 i，故 $\mu_i^{\mathrm{l}} = G_{\mathrm{m},i}^{\mathrm{l}}, V_i^{\mathrm{l}} = V_{\mathrm{m},i}^{\mathrm{l}}, \mathrm{d}x_i = 0$。因此，在恒温下

$$\mathrm{d}\mu_i^{\mathrm{l}} = V_i^{\mathrm{l}}\mathrm{d}p = V_{\mathrm{m},i}^{\mathrm{l}}\mathrm{d}p$$

相平衡时，$\mathrm{d}\mu_i^{\mathrm{g}} = \mathrm{d}\mu_i^{\mathrm{l}}$

代入得

$$V_i\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_i^{\mathrm{g}}}{\partial x_i}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_i = V_{\mathrm{m},i}^{\mathrm{l}}\mathrm{d}p$$

若气相具有理想气体性质，则

$$V_i = V_{\mathrm{m},i} = RT/p$$

由于

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln x_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_i = RT\mathrm{d}\ln x_i$$

代入得

$$RT\frac{\mathrm{d}p}{p} + RT\mathrm{d}\ln x_i = V_{\mathrm{m},i}^{\mathrm{l}}\mathrm{d}p$$

$$RT\mathrm{d}\ln p + RT\mathrm{d}\ln x_i = V_{\mathrm{m},i}^{\mathrm{l}}\mathrm{d}p$$

$$RT\mathrm{d}\ln x_i p = V_{\mathrm{m},i}^{\mathrm{l}}\mathrm{d}p \quad (x_i p = p_{\mathrm{s}})$$

$$RT\mathrm{d}\ln p_{\mathrm{s}} = V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}}\mathrm{d}p \quad (V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}} = V_{\mathrm{m},i}^{\mathrm{l}})$$

积分得

$$\ln\frac{p_{\mathrm{s}}}{p_s^*} = \frac{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}}}{RT}(p - p_s^*) \tag{7-10}$$

式中 p_s^* 是当惰性气体不存在时纯液体在温度 T 的饱和蒸气压；p_{s} 是有惰性气体存在时，总压为 p 时纯液体在温度 T 的饱和蒸气压(混合气体中的蒸气分压)。$p_s = x_i p$，这里 x_i 是混合气体中物质 i 的摩尔分数。与外加压的情况不同，这里气液两相的压力相同，都是 p，故相律的表示式为 $f = C - \Phi + 2$。但气相是二组分的，液相是单组分的，相律表示式(7-1)仍适用，$C = 2$，故 $f = 2 - 2 + 2 = 2$，这种体系的自由度也是2。

7.7 二组分体系

对于二组分体系，根据相律，$C = 2$

$$f=2-\Phi+2-4-\Phi$$

由于体系至少有一个相,故二组分体系的自由度最多等于3,即体系的状态最多可以由三个独立强度性质所确定。通常采用温度、压力和组成(摩尔分数)作为三个独立变数。对于二组分体系,可能有下列四种平衡体系:

$\Phi=1,\ f=3$　称为三变量体系

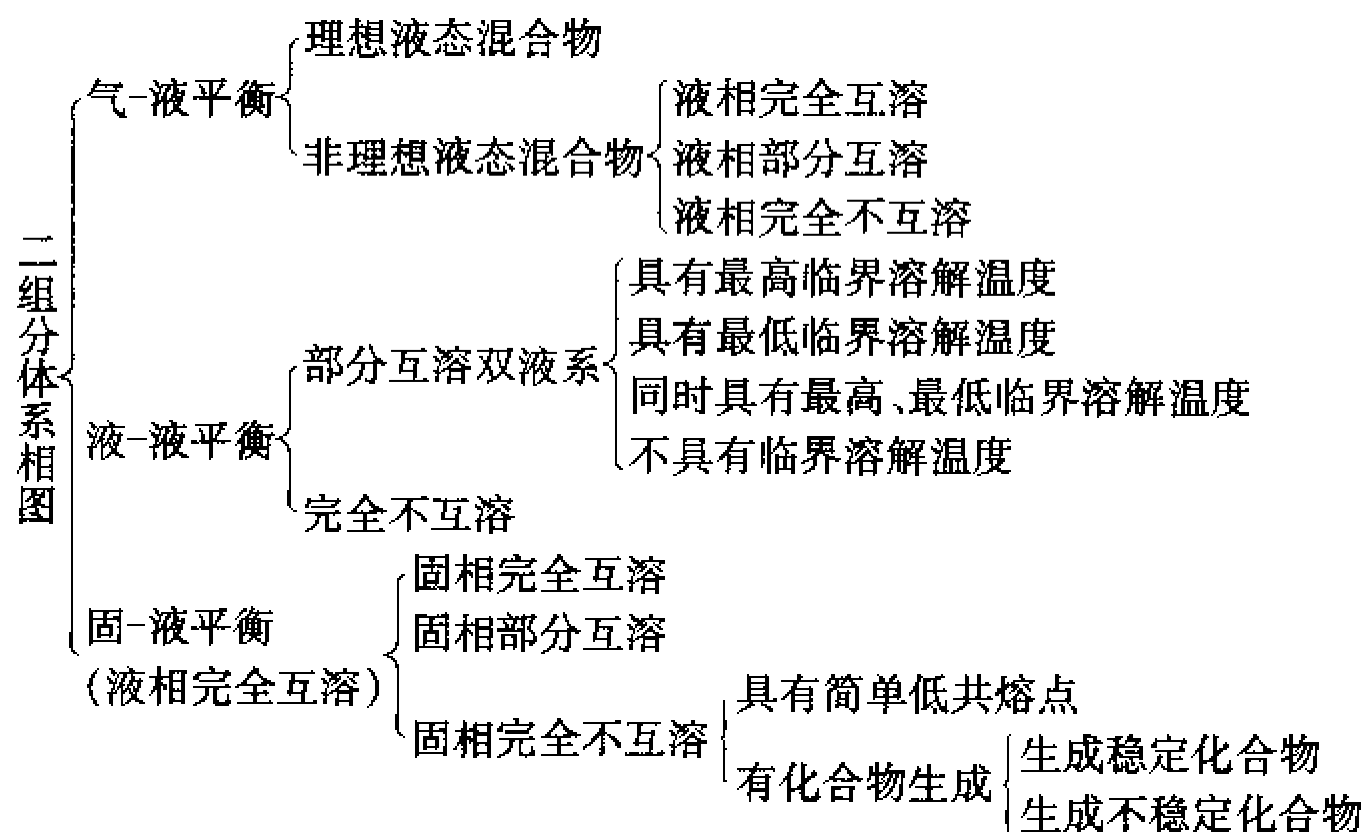
$\Phi=2,\ f=2$　称为双变量体系

$\Phi=3,\ f=1$　称为单变量体系

$\Phi=4,\ f=0$　称为无变量体系

由此可知,二组分体系最多可以有四个相平衡共存,此时体系的温度、压力和组成完全确定,自由度为零。描述二组分平衡体系的相图需要用具有三个直角坐标轴的立体图。为了观察相图方便起见,通常采用保持一个变数为常量,而得到立体图的截面图。这种截面图可以有三种:p-x 图(T 不变),T-x 图(p 不变)和 T-p 图(x 不变)。在截面图上最大的自由度为2,平衡共存的相数最多为3。

二组分体系的相图种类很多,大致可以分为三种类型:(1)气-液平衡;(2)液-液平衡;(3)固-液平衡。每一种平衡体系的相图又可划分为若干种类。



7.7.1　气-液平衡

7.7.1.1　理想液态混合物

1. 恒温下的理想液态混合物 p-x 图

设有由两种液体 A 和 B 形成的一个理想混合物。我们保持体系的温度在 A 和 B 的凝固点以上某一数值 T 不变。令 x_A 为体系中(气相和液相)组分 A 的摩

尔分数，即

$$x_A = \frac{n_A^l + n_A^g}{n_A^l + n_A^g + n_B^l + n_B^g}$$

式中 n_A^l 和 n_B^l 分别为液相中 A 和 B 的物质的量；n_A^g 和 n_B^g 分别为气相中 A 和 B 的物质的量。对于一个封闭体系来说，虽然 n_A^l 和 n_A^g 可以变化，但 x_A 却固定不变。

将上述二组分体系密封在一个带活塞的圆筒中，并将圆筒浸入温度为 T 的恒温浴中，如图 7-13(a)所示。开始时活塞上的压力 p 足够大，以致体系完全处于液态，例如 C 点(图 7-13b)。然后将压力降低至 D 点，开始出现气相，在 D 点由于气相刚刚出现，只有微小量的液体气化，故可以认为 D 点的 $x_A^l = x_A$，根据 Raoult 定律和 Dalton 定律

$$x_A^g = \frac{p_A^*}{p} x_A^l \qquad x_B^g = \frac{p_B^*}{p} x_B^l$$

式中 x_A^g 和 x_B^g 分别为气相中 A 和 B 的摩尔分数；x_A^l 和 x_B^l 分别为液相中 A 和 B 的摩尔分数；p_A^* 和 p_B^* 分别为 T 时纯液体 A 和 B 的饱和蒸气压；p 为体系的压力，$p = p_A + p_B$，p_A 和 p_B 分别为气相中 A 和 B 的分压。

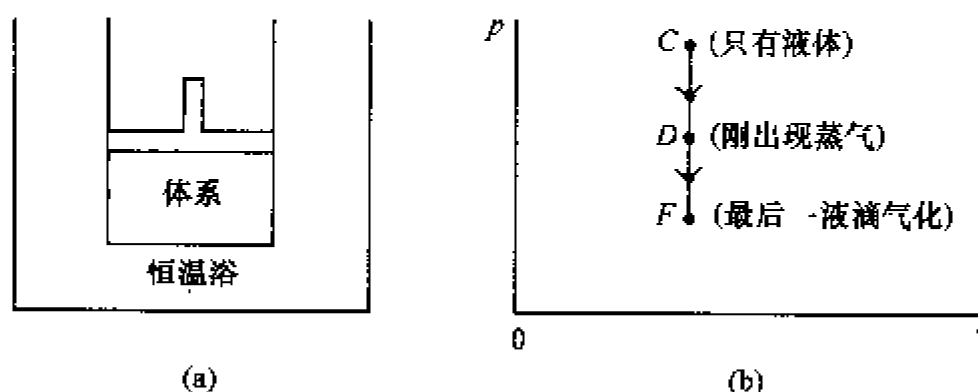


图 7-13 多组分体系的恒温减压过程

$$\frac{x_A^g}{x_B^g} = \frac{x_A^l p_A^*}{x_B^l p_B^*} \tag{7-11}$$

假设 $p_A^* > p_B^*$，则 $\frac{x_A^g}{x_B^g} > \frac{x_A^l}{x_B^l}$

$$\frac{x_A^g}{1 - x_A^g} > \frac{x_A^l}{1 - x_A^l}$$

$$x_A^g > x_A^l$$

这就是说，气相中所含的 A 比液相中所含的 A 多，即在 T 时 A 比 B 容易挥发。

如果我们在恒温下降低压力至 F 点，则最后一滴液体将要气化掉。在 D 和 F 之间的压力范围内，体系始终处于气液两相平衡，只是两相的组成和相对量随压力

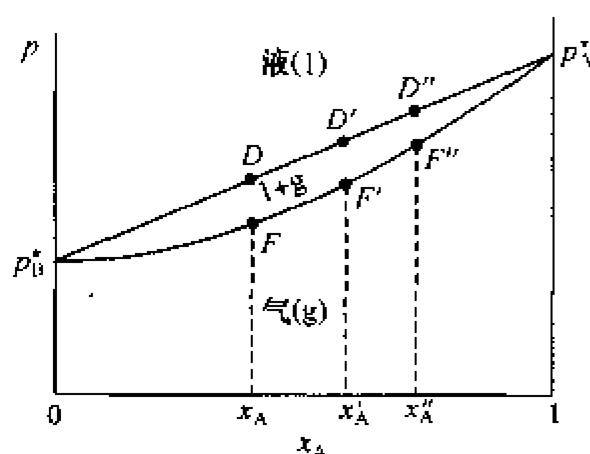


图 7-14　二组分理想液态混合物的 p-x 图

而变。式(7-11)适用于气液两相平衡的二组分体系。

我们可以改变体系的组成,作多次不同组成的上述实验,获得不同的 D 点和 F 点。连结这些不同的 D 点和 F 点,绘出如图 7-14所示的气液平衡相图。$DD'D''$线上的每一点代表组成相应地为 $x_A, x_A', x_A''\cdots$ 的二元液态混合物刚开始气化,其液相组成相应地为 $x_A^l, x_A^{l\prime}, x_A^{l\prime\prime}\cdots$混合物上面的平衡压力为

$$\begin{aligned}p &= p_A + p_B = x_A^l p_A^* + x_B^l p_B^* \\ &= x_A^l p_A^* + (1 - x_A^l) p_B^* \\ &= p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A^l \qquad (7-12)\end{aligned}$$

$x_A^l = 0, p = p_B^*$; $x_A^l = 1, p = p_A^*$。$DD'D''$线称为液相线,对于理想液态混合物来说,它是一条直线。在 $DD'D''$线上的所有混合物刚刚开始气化,所以液相组成 x_A^l 等于混合物的总组成 x_A。$DD'D''$线表示混合物上面的总蒸气压 p 与 x_A^l 的函数关系,其关系式就是式(7-12)。

$FF'F''$线上的每一点代表最后一滴液体将要气化掉,气相组成为 $x_A^g, x_A^{g\prime}, x_A^{g\prime\prime}\cdots$等于相应混合物的总组成 $x_A, x_A', x_A''\cdots$。由式(7-11)得

$$\frac{x_A^g}{1 - x_A^g} = \frac{x_A^l}{1 - x_A^l} \cdot \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

$$x_A^l = \frac{x_A^g p_B^*}{x_A^g(p_B^* - p_A^*) + p_A^*}$$

代入式(7-12)得

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{x_A^g(p_B^* - p_A^*) + p_A^*} \qquad (7-13)$$

式(7-13)代表 p 与 x_A^g 的函数关系,即代表 $FF'F''$曲线,此线称为气相线。

上述过程是一个恒温减压相变过程。体系自始态 C 点(图 7-15)开始,在 C 点体系由于压力足够高而完全处于液态,没有气体存在,是一个单相二组分体系。根据相律,$f^* = 2$,因为温度已被固定。当压力降至 D 点时,开始有一点蒸气出现,此时体系的压力为 p_D。与 D 点(液相)成相平衡的气相的状态是气相线上的 G 点,其组成为 $x_{A,1}$,这就是开始出现的一点蒸气中 A 的摩尔分数。由于体系是封闭体系,所以虽然气液两相的组成在恒温下,随压力而变,但体系的总组成 x_A 却保持不变。因此整个恒温减压相变过程为 $p \sim x_A$ 相图上的一条垂直线所代表。

D 点和 G 点分别代表体系压力为 p_D 时液相和气相的平衡状态，其组成分别为 x_A 和 $x_{A,1}$。因为体系中只有一点蒸气，可以认为液相组成 x_A^l 与总组成 x_A 相同。当体系的压力降至 E 点时，压力为 p_E，此时 H 点和 I 点分别代表体系压力为 p_E 时液相和气相的平衡状态，其组成分别为 $x_{A,3}$ 和 $x_{A,2}$。E 点代表整个体系的平衡状态，其总组成保持不变，仍为 x_A，称为物系点，而 H 点和 I 点称为相点，分别代表两相平衡体系中液相和气相的平衡状态。HEI 水平线称为结线(tie line)。当体系的压力降至 F 点时，最后一滴液体将要气化掉，体系的压力为 p_F，液相为 J 点，其组成为 $x_{A,4}$，气相为 F 点，其组成可认为与总组成 x_A 相同。压力在 F 点以下，体系完全处于气态，成为单相体系，其组成为 x_A。由于体系是封闭的，故 x_A 保持不变。但液相组成在恒温减压相变过程中沿液相线自 D 点的 x_A 降至 J 点的 $x_{A,4}$；气相组成沿气相线自 G 点的 $x_{A,1}$ 降至 F 点的 x_A。在液相线以上，体系完全处于液态；在气相线以下，体系完全处于气态；在液相线与气相线之间，体系处于气液两相平衡。

在气液平衡共存的两相区内，根据相律，$f=4-\Phi=4-2=2$，但温度已被固定不变，故条件自由度 $f^*=1$。这就是说，一旦体系的压力再被确定后，体系的自由度为零，即气相和液相的组成也随之而定，成为无变量体系。

2. 杠杆规则

体系的总组成 x_A 确定了气、液两相的相对量。如图 7-15 所示，在体系的压力为 p_E 下，虽然处于 HEI 结线上的各物系点所对应的气、液两相的组成相同，但不同的 x_A 值，就有不同的气、液两相的相对量。当 x_A 确定后，如何求出气、液两相的相对量呢？对二组分两相平衡体系来说，令 n_A、n^l 和 n^g 分别为体系中 A 的总物质的量、液相中 A 和 B 的总物质的量和气相中 A 和 B 的总物质的量，n_A^l 和 n_A^g 分别为液相和气相中 A 的物质的量，则

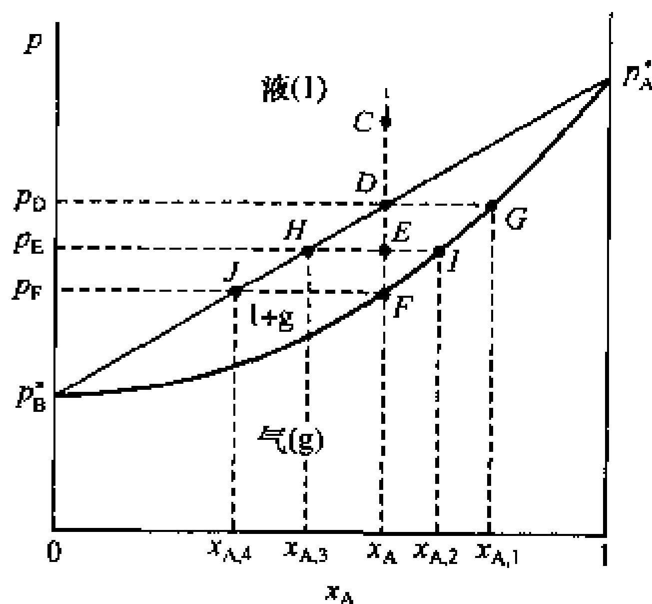


图 7-15 理想液态混合物的气液平衡 p-x 图

$$x_A=\frac{n_A}{n^l+n^g} \quad n_A=n_A^l+n_A^g$$

$$n_A=x_A(n^l+n^g)=n_A^l+n_A^g=x_A^l n^l+x_A^g n^g$$

$$x_A n^l+x_A n^g=x_A^l n^l+x_A^g n^g$$

$$n^l(x_A-x_A^l)=n^g(x_A^g-x_A)$$

$$n^l\,\overline{HE}=n^g\,\overline{EI} \tag{7-14}$$

式(7-14)称为杠杆规则(lever rule)；它适用于二组分体系的任意两相平衡，

并不只限于气-液两相平衡；式中$\overline{HE}$和$\overline{EI}$分别为自物系点E至相点H和I的长度。若用质量百分数代替摩尔分数来表示体系的组成，此时杠杆规则变成

$$m^{l}\,\overline{HE}=m^{g}\,\overline{EI} \tag{7-15}$$

式中m^{l}和m^{g}分别为液相和气相的质量。当物系点E靠近相点H时，$\overline{HE}\ll\overline{EI}$，即$n^{l}\gg n^{g}$(或$m^{l}\gg m^{g}$)。当$E$点与$H$点重合时，$\overline{HE}\to 0$，$n^{g}\to 0$，体系中几乎完全是液体，只存在微小量的蒸气。

3. 恒压下的理想液态混合物 T-x 相图

现在我们讨论恒压下两种互溶液体组成的理想液态混合物的气液两相平衡。体系的压力不变，绘制体系温度T对混合物总组成x_A的相图，如图7-16所示。令$p_A^*(T)$和$p_B^*(T)$分别为与温度有关的纯液体A和B的饱和蒸气压，p为固定不变的体系压力，$p=p_A+p_B$，这里p_A和p_B分别为气相中A和B的分压。根据Raoult定律

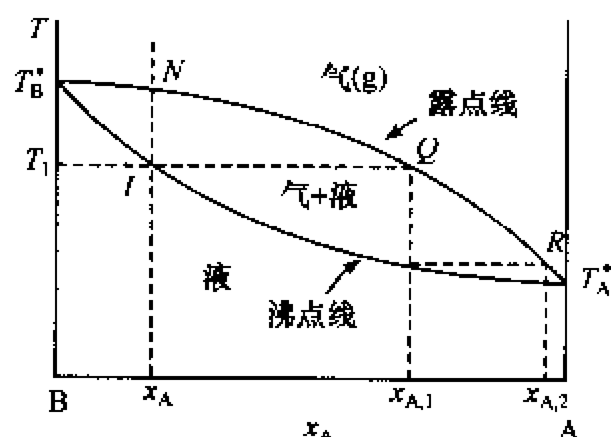


图7-16　理想液态混合物的气液平衡 T-x 图

$$p=x_A^{l}p_A^*(T)+(1-x_A^{l})p_B^*(T)$$

$$x_A^{l}=\frac{p-p_B^*(T)}{p_A^*(T)-p_B^*(T)} \tag{7-16}$$

利用式(7-16)，我们可以任意固定某一数值的压力p(例如，101 325Pa)后，求出不同温度时的x_A^{l}，因为不同温度T的$p_A^*(T)$和$p_B^*(T)$为已知。这样就可以绘出如图7-16所示的液相线，亦即压力p下的混合物的沸点线。T_A^*和T_B^*分别为压力p下的纯液体A和B的沸点。

根据Dalton定律

$$x_A^{g}=p_A/p \qquad p_A=x_A^{l}p_A^*(T)$$

$$x_A^{g}=\frac{p_A^*(T)}{p}x_A^{l}$$

将式(7-16)代入上式得

$$x_A^{g}=\frac{p_A^*(T)}{p}\left[\frac{p-p_B^*(T)}{p_A^*(T)-p_B^*(T)}\right] \tag{7-17}$$

利用式(7-17)，可以求出某一固定p下的不同温度时的x_A^{g}，从而绘出如图7-16所示的气相线(亦称露点线)。必须注意，式(7-16)和式(7-17)分别与式(7-12)和式(7-13)等同，只是T和p的固定变数不同而已。气相线在T-x图上处在液相线的上面，但在p-x图上处在液相线的下面，这是由于高温低压对气相有利。

4. 分馏的基本原理

在恒压p下，加热组成为x_A的封闭二组分体系。当温度到达图7-16中的

L 点时,开始出现气相,其组成为 Q 点所代表的 $x_{A,1}$。继续升高温度,则形成更多的蒸气,液相中含较多的低挥发、高沸点的 B 组分。到达 N 点时,最后一滴液体将要气化掉,气相组成变为 x_A。如果将 Q 点所代表的蒸气全部凝结成液体,其组成仍为 $x_{A,1}$。再将这些液体加热,其刚出现的气相组成为 R 点所代表的 $x_{A,2}$,$x_{A,2} > x_{A,1}$。如此重复气化和凝结,最后可得纯 A($x_A = 1$)。这种操作称为分馏(fractional distillation)。

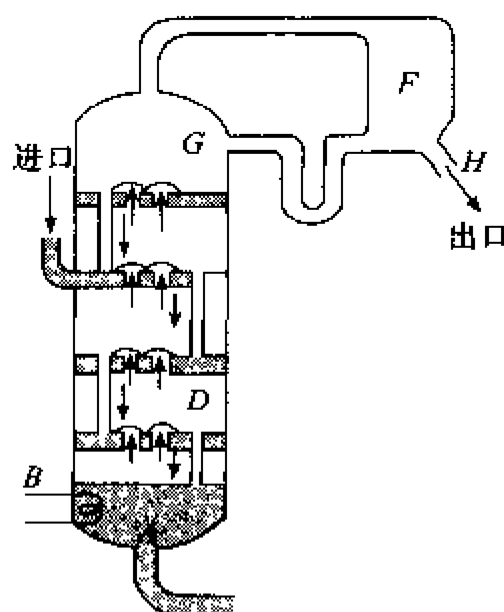


图 7-17 分馏装置示意图

图 7-17 是分馏装置示意图,主要由三个部件构成:蒸馏瓶 A,其中有加热器 B;蒸馏柱 D,其中有许多块塔板,其构造如图所示;以及冷凝器 F。在塔板上,向下流动的液体与向上流动的蒸气通过泡罩充分接触。蒸气由一个塔板上升到上一块塔板,必须以气泡形式通过每一块塔板上的液层。在蒸气与液体充分接触中,蒸气中难挥发的组分冷凝,冷凝过程放出的热量用于蒸发液体中易挥发的组分。这样,到达上一块塔板的蒸气中就含较多量的易挥发组分,到达下一块塔板上的液体中就含较多量的难挥发组分。总的结果是冷凝和蒸发过程中易挥发组分和难挥发组分在气液两相之间的重新分配。因为此过程在每一块塔板上重复进行,所以在足够多的塔板上,有可能使二组分液态混合物中的二个组分,因挥发度不同而彼此分开。挥发度高的组分在塔(柱)顶通过冷凝器 F,冷凝出来;挥发度低的组分留在蒸馏瓶 A 中。挥发度高的组分蒸气在冷凝器 F 中冷凝成液体后,一部分通过出口 H 取出,另一部分通过回流孔 G 返回到塔(柱)中。返回部分与取出部分之比称为回流比。回流比可以影响蒸馏产品的质量。回流比愈小,蒸馏质量愈高。

7.7.1.2 非理想液态混合物

1. Duhem-Margules 公式

非理想液态混合物不服从 Raoult 定律。我们先来导出 Duhem-Margules 公式,然后来说明非理想液态混合物的气液平衡相图。

根据 Gibbs-Duhem 公式(6-9)

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i + S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p = 0$$

在恒温条件下,此式变为

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = V\mathrm{d}p \tag{7-18}$$

式(7-18)对于任何多组分均相体系都适用,把它用于液态混合物相,式中 V 就是

液态混合物的体积，p 是液态混合物所受的总压，n_i 是液态混合物中组分 i 的物质的量，μ_i 是液态混合物中组分 i 的化学势。气液平衡时

$$\mu_i^{\mathrm{l}}=\mu_i^{\mathrm{g}}=\mu_i^{\ominus}+RT\ln(p_i/p^{\ominus})$$

式中 p_i 是混合物上面混合蒸气中组分 i 的分压。

$$\mathrm{d}\mu_i=RT\mathrm{d}\ln p_i$$

代入式(7－18)得

$$RT\sum_i n_i\mathrm{d}\ln p_i=V\mathrm{d}p$$

上式两边除以混合物中各组分的物质的量之和 $n=\sum_i n_i$，得

$$\sum_i x_i\mathrm{d}\ln p_i=\frac{V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p}{pV_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}}=\frac{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}}}{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}}\mathrm{d}\ln p \qquad (7-19)$$

若 $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}\gg V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}}$，或 $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}}/V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}\ll 1$，则式(7－19)可写成

$$\sum_i x_i\mathrm{d}\ln p_i=0 \qquad (7-20)$$

如果 p 保持不变，即在恒温恒压条件下，则式(7－20)是严格正确的。如果蒸气不服从理想气体定律，则用逸度 f_i 代替压力 p_i。

对于二组分液态混合物，式(7－20)可写成

$$x_{\mathrm{A}}\mathrm{d}\ln p_{\mathrm{A}}+x_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\ln p_{\mathrm{B}}=0$$

在恒温恒压条件下，分压只与摩尔分数有关，即

$$\mathrm{d}\ln p_i=\left(\frac{\partial\ln p_i}{\partial x_i}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_i$$

故上式可写成

$$x_{\mathrm{A}}\left(\frac{\partial\ln p_{\mathrm{A}}}{\partial x_{\mathrm{A}}}\right)_{T,p}-x_{\mathrm{B}}\left(\frac{\partial\ln p_{\mathrm{B}}}{\partial x_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p}=0 \qquad (\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}=-\mathrm{d}x_{\mathrm{B}})$$

或

$$\left(\frac{\partial\ln p_{\mathrm{A}}}{\partial\ln x_{\mathrm{A}}}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial\ln p_{\mathrm{B}}}{\partial\ln x_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p}$$

或

$$\frac{x_{\mathrm{A}}}{p_{\mathrm{A}}}\left(\frac{\partial p_{\mathrm{A}}}{\partial x_{\mathrm{A}}}\right)_{T,p}=\frac{x_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{B}}}\left(\frac{\partial p_{\mathrm{B}}}{\partial x_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p} \qquad (7-21)$$

式(7－19)～式(7－21)均称为 Duhem-Margules 公式，它表明气相中各组分的分压与液相中各组分的摩尔分数的依赖关系。

根据 Duhem-Margules 公式，可得如下几个规律

(1) 若二组分液态混合物中组分 A 在某一组成范围内服从 Raoult 定律，则在同一组成范围内，组分 B 必服从 Henry 定律。

根据 Raoult 定律，$p_{\mathrm{A}}=x_{\mathrm{A}}p_{\mathrm{A}}^{*}$

$$\mathrm{d}\ln p_A = \mathrm{d}\ln x_A$$

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right)_{T,p} = 1$$

根据 Duhem-Margules 公式

$$\left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right)_{T,p} = 1$$

$$p_B = Kx_B$$

这个结论与实验事实符合，如图 7－18(a)所示。

(2) 混合物中某一组分的浓度增加后，它在气相中的分压升高，则另一组分的分压必下降。因为在式(7－21)中

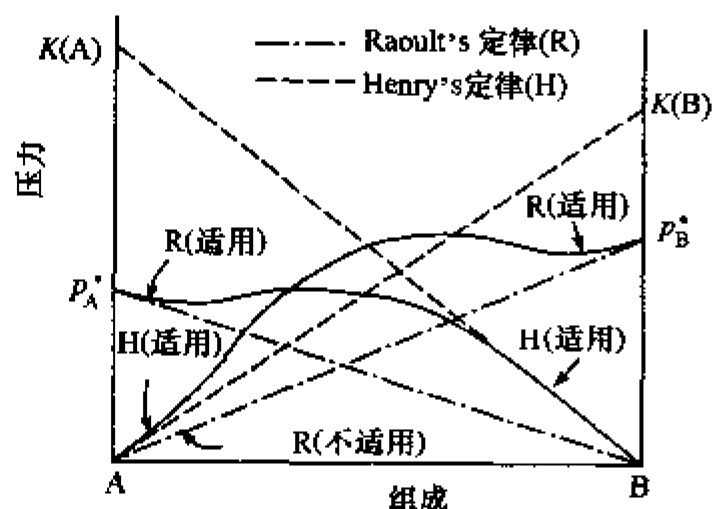
$$\frac{x_A}{p_A}\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A}\right)_T = \frac{x_B}{p_B}\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B}\right)_T$$

x_A、x_B、p_A、p_B 均为正值，所以若$\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A}\right)_T>0$，则$\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B}\right)_T>0$，但 $\mathrm{d}x_A=-\mathrm{d}x_B$(即增加了 A 的浓度，必降低 B 的浓度)，故$\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_A}\right)_T<0$，即 B 的分压随 x_A 的增加而下降，如图 7－18(b)所示。在任意组成 M 处

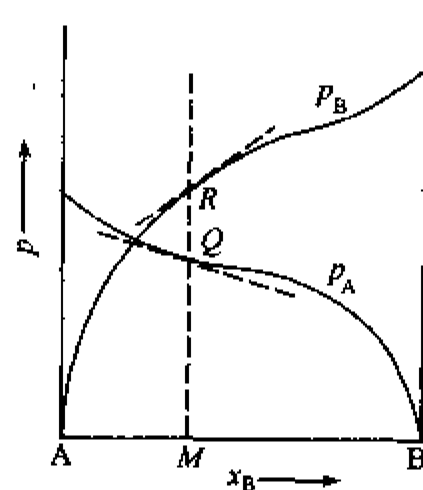
$$\frac{p_A}{x_A} = \frac{MQ}{BM} \qquad \frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}x_A} = Q\text{ 点的斜率}$$

$$\frac{p_B}{x_B} = \frac{MR}{AM} \qquad \frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}x_B} = R\text{ 点的斜率}$$

这两点的斜率必须满足式(7－21)。



(a) Raoult 定律(R)和 Henry 定律(H)适用范围



(b) Duhem-Margules 公式的应用

图 7－18

(3) 若二组分液态混合物中组分 A 对 Raoult 定律发生正偏差(即 $p_A>$

$x_{A}p_{A}^{*}$)则组分 B 也发生正偏差(即 $p_{B}>x_{B}p_{B}^{*}$);反之亦然。若组分 A 发生正偏差,则

$$p_{A}>x_{A}p_{A}^{*}$$
$$\ln p_{A}>\ln x_{A}+\ln p_{A}^{*}$$
$$\mathrm{d}\ln p_{A}>\mathrm{d}\ln x_{A}\qquad\left(\frac{\partial\ln p_{A}}{\partial\ln x_{A}}\right)_{T}>1$$

根据 Duhem-Margules 公式,应有

$$\left(\frac{\partial\ln p_{B}}{\partial\ln x_{B}}\right)_{T}>1\qquad p_{B}>x_{B}p_{B}^{*}$$

(这个结论并非完全正确,参见化学通报 1983 年第 1 期第 49 页)

以上讨论的是二组分体系中蒸气分压与液态混合物组成的关系。下面讨论二组分体系的总压与组成的关系。假定气相没有惰性气体,并具有理想气体性质。根据 Dalton 定律,应有

$$p_{A}=x_{A}^{g}p\qquad p_{B}=x_{B}^{g}p=(1-x_{A}^{g})p$$

代入式(7-19)得

$$x_{A}^{l}\mathrm{d}\ln x_{A}^{g}p+(1-x_{A}^{l})\mathrm{d}\ln(1-x_{A}^{g})p=\frac{V_{m}^{l}}{V_{m}^{g}}\mathrm{d}\ln p$$

$$x_{A}^{l}\frac{\mathrm{d}x_{A}^{g}}{x_{A}^{g}}+x_{A}^{l}\frac{\mathrm{d}p}{p}+(1-x_{A}^{l})\frac{\mathrm{d}(1-x_{A}^{g})}{1-x_{A}^{g}}+(1-x_{A}^{l})\frac{\mathrm{d}p}{p}=\frac{V_{m}^{l}}{V_{m}^{g}}\mathrm{d}\ln p$$

$$\frac{x_{A}^{l}}{x_{A}^{g}}\mathrm{d}x_{A}^{g}-\frac{(1-x_{A}^{l})}{(1-x_{A}^{g})}\mathrm{d}x_{A}^{g}=\left(\frac{V_{m}^{l}}{V_{m}^{g}}-1\right)\mathrm{d}\ln p$$

$$\left(\frac{\partial\ln p}{\partial x_{A}^{g}}\right)_{T}=\frac{x_{A}^{g}-x_{A}^{l}}{x_{A}^{g}(1-x_{A}^{g})\left(1-\dfrac{V_{m}^{l}}{V_{m}^{g}}\right)}\approx\frac{x_{A}^{g}-x_{A}^{l}}{x_{A}^{g}(1-x_{A}^{g})}\tag{7-22}$$

因 $x_{A}^{g}(1-x_{A}^{g})>0$,故$\left(\frac{\partial\ln p}{\partial x_{A}^{g}}\right)_{T}$与$(x_{A}^{g}-x_{A}^{l})$的正负号应相同。可以有如下三种情况

(1) 若$\left(\frac{\partial\ln p}{\partial x_{A}^{g}}\right)_{T}>0$,则$(x_{A}^{g}-x_{A}^{l})>0$,$x_{A}^{g}>x_{A}^{l}$。即气相中组分 A 增加,总压升高,气相中组分 A 的浓度大于液相中组分 A 的浓度。

(2) 若$\left(\frac{\partial\ln p}{\partial x_{A}^{g}}\right)_{T}<0$,则$(x_{A}^{g}-x_{A}^{l})<0$,$x_{A}^{g}<x_{A}^{l}$。即气相中组分 A 增加,总压降低,气相中组分 A 的浓度小于液相中组分 A 的浓度。

(3) 若$\left(\frac{\partial\ln p}{\partial x_{A}^{g}}\right)_{T}=0$,则$(x_{A}^{g}-x_{A}^{l})=0$,$x_{A}^{g}=x_{A}^{l}$。即在总压与组成无关的情况

下，$p\sim x$ 相图上曲线出现最高点或最低点，气相中组分 A 的浓度等于液相中组分 A 的浓度。Коноbалоb 最早从实验总结出上述规则，可称为 Коноbалоb 规则，现在可用热力学原理证明其正确性。

2. 气-液平衡相图

上述根据热力学原理对二组分体系的气-液平衡的分析，从实验上也得到了证实。实验结果表明存在三种形式的气-液平衡相图。

第一种正偏差或负偏差都不很大，总压处在纯液体 A 和 B 的饱和蒸气压之间，如图 7-19 所示。图中 $p\sim x$ 曲线(实线)不是直线，虚线(直线)表示符合 Raoult 定律的情况。属于这种情况的体系有：CCl_4-C_6H_6，$CHCl_3$-$(C_2H_5)_2O$，CH_3OH-H_2O，C_6H_6-$(CH_3)_2CO$，CS_2-CCl_4 等。图 7-19(a)代表 CCl_4-C_6H_6 体系，属于正偏差情况；图 7-19(b)代表 $CHCl_3$-$(C_2H_5)_2O$ 体系，属于负偏差情况。

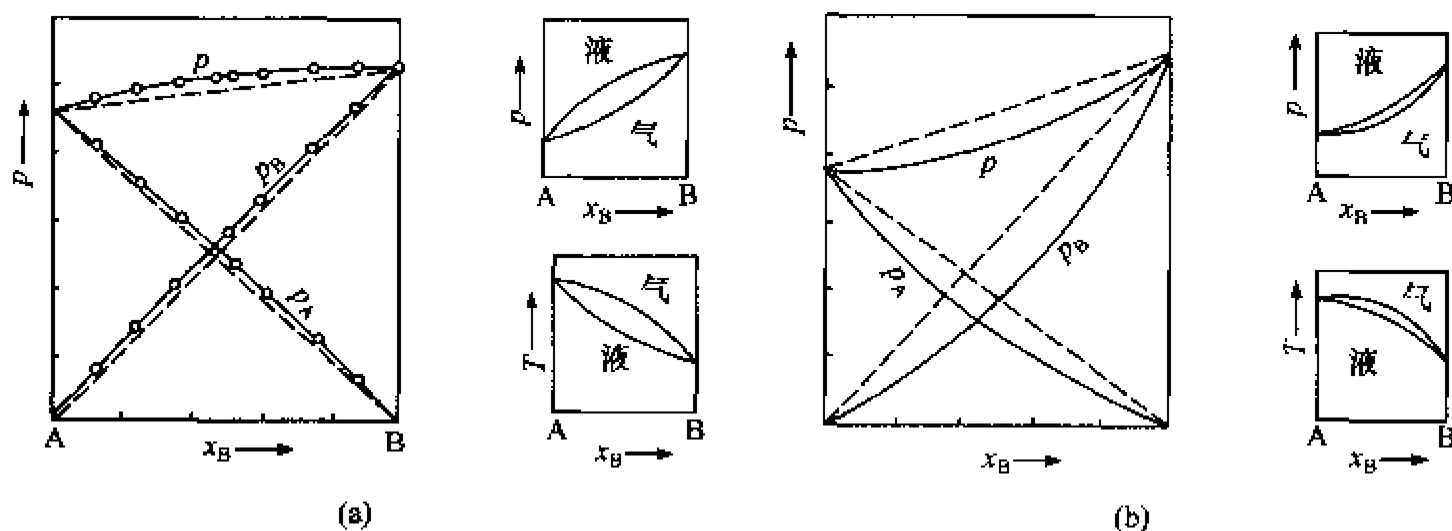


图 7-19 正负偏差都不很大的非理想液态混合物

第二种正偏差很大，$p\sim x$ 曲线上出现最高点，如图 7-20 所示。属于这种情况的体系有：C_6H_6-C_6H_{12}，CH_3OH-$CHCl_3$，CS_2-$(CH_3)_2CO$，H_2O-C_2H_5OH 等。由于蒸气压高，沸点就低，故 $p\sim x$ 曲线上有最高点，$T\sim x$ 曲线上就有最低点，这个最低点称为最低共沸点，其相应组成的混合物称为共沸混合物(azeo trope)。共沸混合物类似于纯化合物，在一定压力下有一个固定的沸点，用恒压蒸馏方法，不能将其组分分离。但是，共沸混合物又不同于纯化合物，共沸混合物的组成与总压有关，而纯化合物的组成不随压力而变。共沸混合物只是气液平衡两相有相同组成而已。

若有一个二组分液态混合物，其组成 x'_B 介于纯组分 A(或 B)和共沸混合物的组成 x_1 之间，则用恒压蒸馏方法分离，最后只能得到一个纯组分 A(或 B)和一个共沸混合物，而不可能同时得到纯组分 A 和纯组分 B。例如，在 101 325Pa 下，H_2O-C_2H_5OH 体系的最低共沸点为 78.13℃，共沸混合物中含乙醇 95.57%。若分馏含乙醇小于 95.57% 的乙醇水溶液，则得不到纯乙醇。对具有最低共沸点的

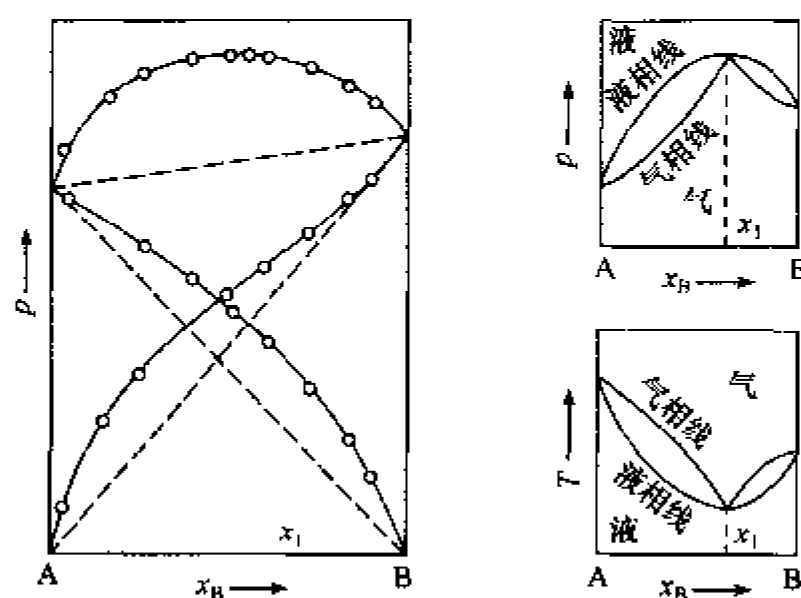


图 7 - 20　正偏差很大的非理想液态混合物

混合物来说,分馏结果,馏出物总是共沸混合物。

第三种负偏差很大,p-x 曲线上出现最低点,如图 7 - 21 所示。属于这种情况的体系有:$CHCl_3$-$(CH_3)_2CO$,HCHO-H_2O,HNO_3-H_2O,HCl-H_2O 等。同理,p-x 曲线上有最低点,T-x 曲线上有最高点,这个最高点称为最高共沸点。具有最高共沸点的共沸混合物的性质与具有最低共沸点的一样,所不同的是,若用分馏方法分离具有最高共沸点的共沸混合物,分馏结果,馏出物是纯组分 A 或 B。HCl-H_2O 体系的最高共沸点在 101 325Pa 下是 108.5℃,共沸混合物中含 HCl 20.24%,可以用作定量分析的标准溶液。应该注意,共沸混合物的组成与压力有关,压力变了,组成也变。例如,压力分别为:97 324、98 657、99 990、101 325 和 102 658Pa 时,HCl-H_2O共沸混合物中 HCl 的质量百分浓度分别为:20.314、20.290、20.266、20.242 和 20.218。

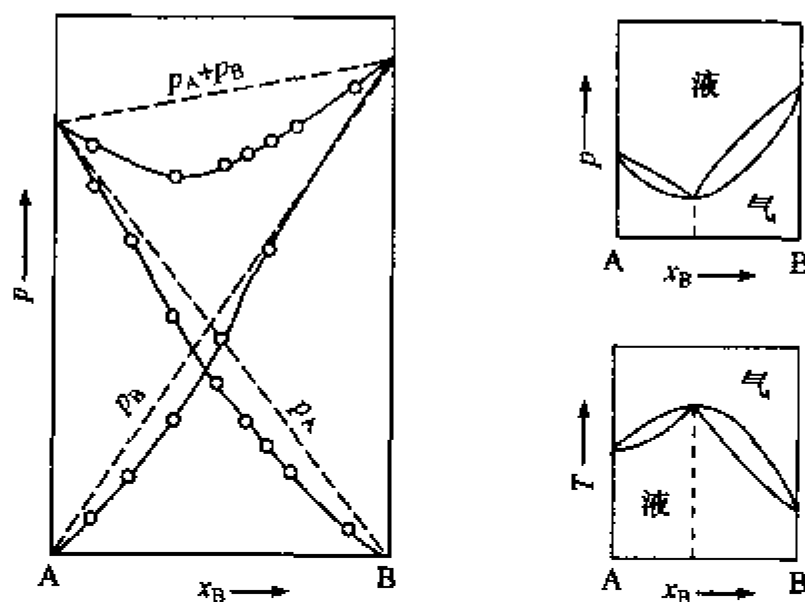


图 7 - 21　负偏差很大的非理想液态混合物

7.7.2 液-液平衡

7.7.2.1 部分互溶双液系

1. 液-液平衡

我们考虑两种部分互溶的液体 A 和 B 所组成的体系，而不考虑气相的存在。这种体系称为凝聚体系(condensed system)，即没有气相或不考虑气相存在的体系。所谓部分互溶，就是说液体 A 在液体 B 中的溶解是有限的，反之亦然，两种液体不能以任意比例互溶。当压力 p 固定不变时，例如在 101 325Pa 下，液-液平衡的 T-x 图有如下四种形式：

1) 具有最高临界溶解温度

如图 7-22 所示，在固定压力 p 时，保持体系温度在 T_1 不变条件下，在纯液体 B 中逐渐加入纯液体 A。图中 F 点表示纯液体 B，体系从 F 点开始沿水平线向右变动，在 FC 线段上体系是单相，是溶质 A 在溶剂 B 中的稀溶液。C 点表示在 T_1 时溶液已达饱和，其组成 $x_{A,1}$ 代表 A 在 B 中的溶解度。再加入 A，则体系变成两个液相，相 1 是 A 在 B 中的饱和溶液(称为 B 相)，其组成为 $x_{A,1}$；相 2 是 B 在 A 中的饱和溶液(称为 A 相)，其组成为 $x_{A,2}$。如果两相平衡体系的总组成在 D 点，D 的组成为 $x_{A,3}$，则两相的相对量可用杠杆规则求出。继续加入 A，当体系的总组成为 E 点的组成 $x_{A,2}$ 时，体系成为足够量的 A 将所有 B 都溶于其中，是 B 在 A 中的饱和溶液。从 E 点开始在恒温 T_1 下再加入 A，则体系变成单相，是 B 在 A 中的未饱和溶液。到达 H 点，需要加入无限大量的 A，B 在 A 中的浓度趋近于零。

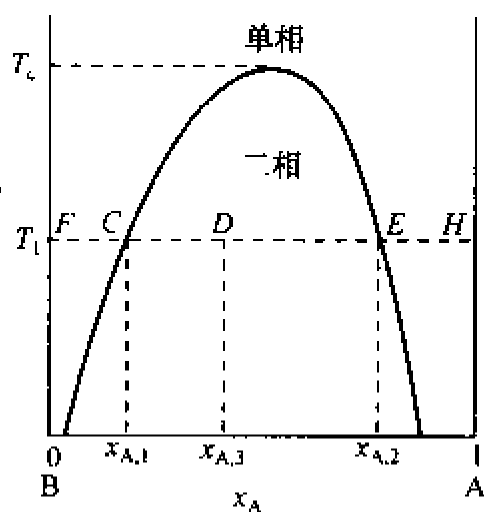


图 7-22 部分互溶液体的液液平衡 T-x 图

根据相律，二组分两相平衡体系的自由度 $f=2-2+2=2$。但是在 CE 水平线上，p 和 T 都被固定，$f=0$。这就是说，在 CE 线上每一相的组成固定不变。两相的相对量随体系的总组成而变，但不影响两相的平衡共存。

升高体系的温度，可以增加两种液体的互溶性。温度升至 T_c 时，两种液体完全互溶，此时的温度称为临界溶解温度(critical solution temperature)。在临界溶解温度以上，两种液体可以按任意比例互溶。因此临界溶解温度的高低反映两种液体的互溶性。与单组分体系的气液平衡的临界温度相似，在临界点，平衡两相的性质完全相同，体系由两相变为单相，自由度为零。因为，由相律式(7-1)知，在压力固定条件下，二组分两相平衡体系的条件自由度为 1，而平衡两相的组成和性质完全相同，这样又多了一个限制条件，故条件自由度变为零。这就是说，指定的二组分部分互溶液

体的临界溶解温度在一定压力下(通常是 101 325Pa)具有确定的数值,是该两种部分互溶液体的特性温度。水-苯胺、水-苯酚等双液系属于这种情况。

2) 具有最低临界溶解温度

某些部分互溶的一对液体的互溶性会随温度的降低而增加。例如水-三乙胺体系(图 7-23)。在 101 325Pa 下,水与三乙胺在 18℃ 以下能以任意比例互溶。但在 18℃ 以上却是部分互溶的,而且随温度的增加,互溶性反而降低,在 T-x 相图上出现最低临界溶解温度。

3) 同时具有最高和最低临界溶解温度

水和烟碱组成的双液系(图 7-24),在 60.8℃ 以下和 208℃ 以上,两种液体能以任意比例互溶;在 60.8～208℃ 之间却是部分互溶的。两相平衡曲线是完全封闭式的。间甲苯胺和甘油组成的双液系也属于这种情况。

4) 不具有临界溶解温度

乙醚和水构成的双液系属于这种类型。在它们成为溶液存在的温度范围内一直是彼此互溶的,但没有临界溶解温度存在。

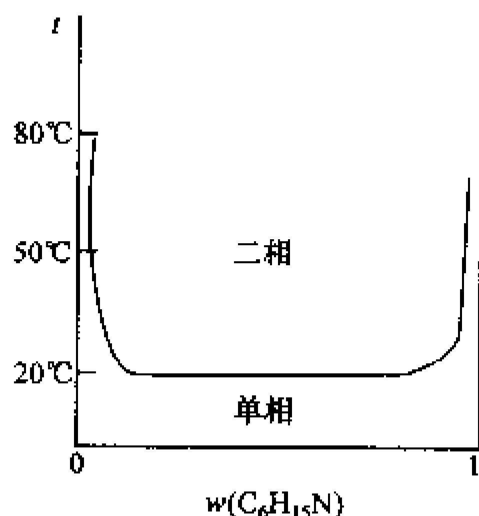


图 7-23　水-三乙胺体系

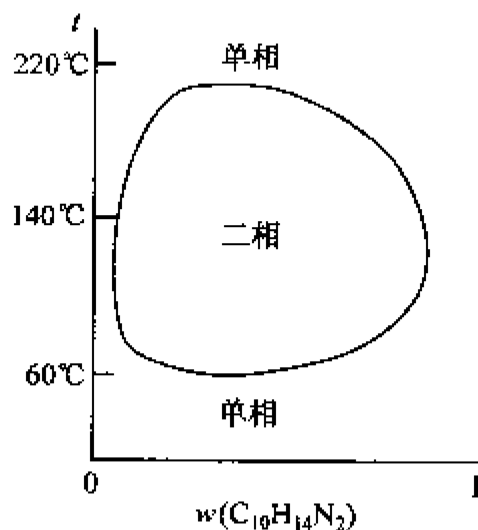


图 7-24　水-烟碱体系

2. 气-液平衡

现在考虑有气相存在的情况。图 7-25(a)表示在固定压力 p 下,部分互溶两种液体的气-液和液-液平衡的 T-x 图。图中下半部是低温下的液-液平衡曲线,上半部是高温下具有最低共沸点的气-液平衡曲线。压力改变时,由于其对液-液平衡的影响较小,所以液-液平衡曲线变化不大;但压力对气-液平衡曲线的影响很大,故气-液平衡曲线的位置将随压力降低而向下移。当压力降至某一压力时,气-液平衡曲线与液-液平衡曲线相交,如图 7-25(b)所示。

在图 7-25(b)中,沸点线 BHC 以下,只有两个液相平衡共存。但在沸点时($t=t_3$),液面上出现蒸气相。处在 BHC 线上的体系为三相平衡体系,两个液相和一个气相,根据相律式(7-1),此体系的自由度为 1。因此,在固定压力下,体系的温度和三

相的组成都是固定不变的。两液相组成分别为 x_B 和 x_C，平衡气相的组成为 x_H。

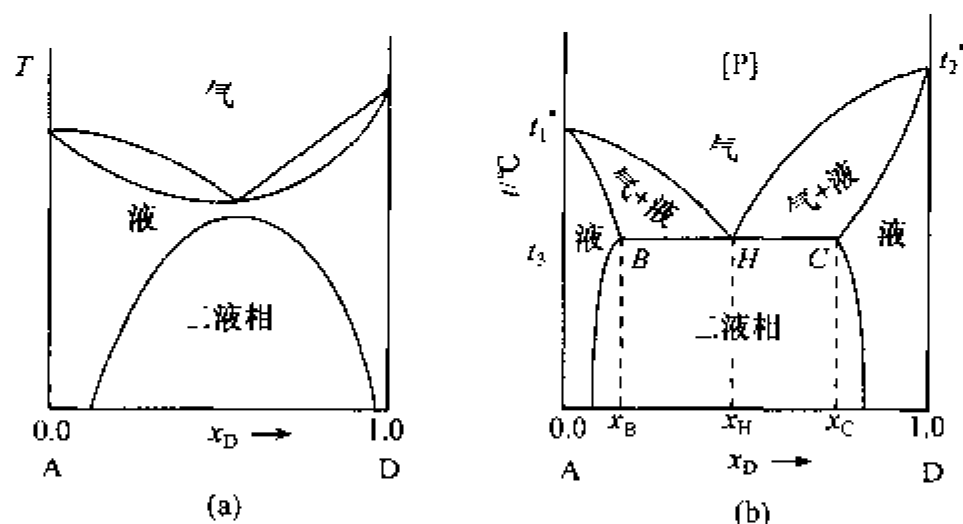


图 7-25 两种部分互溶液体的气液平衡 T-x 图

如果部分互溶双液系的总组成介于 x_B 和 x_H 之间，则蒸馏时，总组成向左移动。最后到达 B 点时，组成为 x_C 的液相消失。继续蒸馏，则情况与均相二组分溶液相同。反之，如果总组成介于 x_H 和 x_C 之间，则蒸馏时总组成向右移动。最后到达 C 点时，组成为 x_B 的液相消失，体系成为均相二组分溶液。

7.7.2.2 完全不互溶双液系及水蒸气蒸馏

两种液体的互溶性如果非常小，以致可以忽略不予考虑，则这两种液体实际上是彼此不互溶的。此时这两种液体虽然平衡共处在一个体系中，但彼此不受影响，各自的性质与它们单独存在时一样。在任何温度下，体系的总蒸气压是两纯液体的饱和蒸气压之和，即

$$p = p_A^* + p_B^*$$

体系的沸点是总蒸气压等于外压时的温度。因此，两种不互溶的液体共处在一个体系中，与它们单独存在时相比，在较低温度下就能达到所需的总蒸气压。这就是说，任何两种不互溶的液体混合物的沸点低于每一种纯液体的沸点。图 7-26(a)表示不同温度下，两种不互溶液体（其中之一是水，另一种是有机物）的蒸气压的加和性。图中曲线 a 表示水的蒸气压与温度的函数关系（不按实际比例画出），曲线 b 表示与水不互溶的任意有机液体的蒸气压与温度的函数关系，曲线 c 表示总蒸气压与温度的函数关系。显然，在任何外压下，例如 101 325Pa 下，混合液体的沸点总是低于任一纯液体的沸点。利用这种性质的蒸馏过程称为水蒸气蒸馏(steam distillation)。如果某种有机液体在其正常沸点下容易分解，则可以利用它与水的不溶性，采取水蒸气蒸馏法，在 101 325Pa 时低于 100℃ 的温度下将其蒸馏出。水蒸气蒸馏可以达到与低压蒸馏相同的效果。

图 7-26(b)表示两种不互溶液体体系的气-液平衡 T-x 图。气相中两种组分

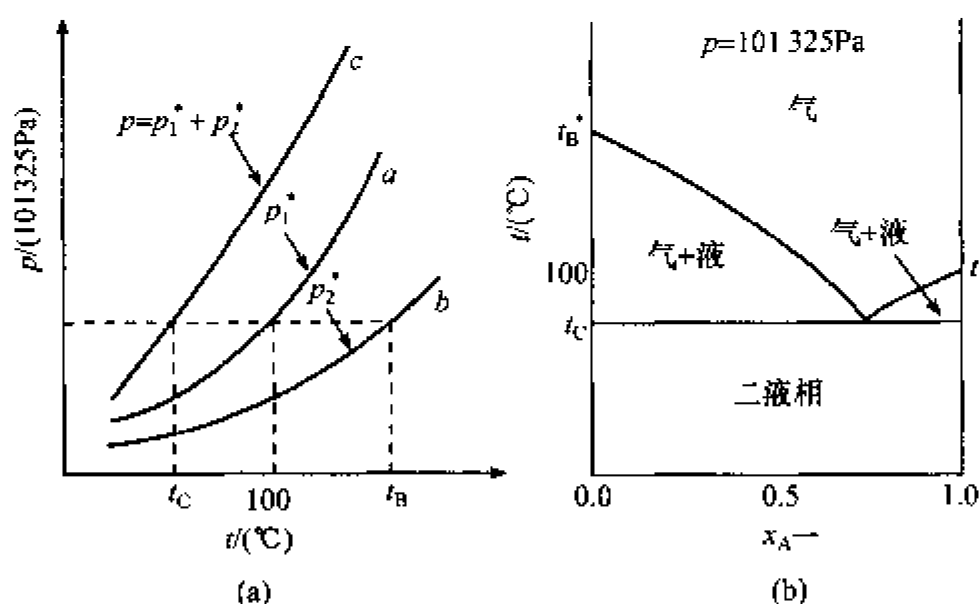


图 7-26　两种不互溶液体的气液平衡

的质量比可按下式计算

$$p_A = p_A^* = x_A^g p \qquad p_B = p_B^* = x_B^g p$$

$$\frac{p_A^*}{p_B^*} = \frac{x_A^g}{x_B^g} = \frac{n_A^g}{n_B^g} = \frac{m_A M_B}{m_B M_A}$$

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A^* M_A}{p_B^* M_B} \tag{7-23}$$

式(7-23)表示馏出物中两组分的质量比与两纯组分的摩尔质量和饱和蒸气压的关系。

7.7.3　固-液平衡

在这部分我们只讨论液相完全互溶类型的相图。根据构成体系的两固相间的相互溶解程度,相图可分为固相不互溶、固相完全互溶和固相部分互溶三种类型。另外,还包括形成化合物的相图。

7.7.3.1　固相不互溶

考虑两种物质 A 和 B 在液相中能以任意比例互溶,但在固相中却完全不互溶的情况。混合任何数量比的液体 A 和 B,可以得到 A 加 B 的均相二组分混合物。由于固态 A 和 B 是完全不互溶的,故冷却二组分 A 加 B 的液态混合物,可导致纯 A 或纯 B 凝固析出。这种二组分体系的典型的固-液平衡 $T \sim x$ 图如图 7-27 所示,其形状与图 7-26(b)相似,图中 T_A^* 和 T_B^* 分别为纯 A 和纯 B 的凝固点。

分析相图可知:在低温下,体系呈两个纯固相 A 和 B。在高温下,体系呈 A 加 B 的均相液态混合物。如果某一均相液态混合物,其 x_A^l 接近 1(在相图的右边),则冷

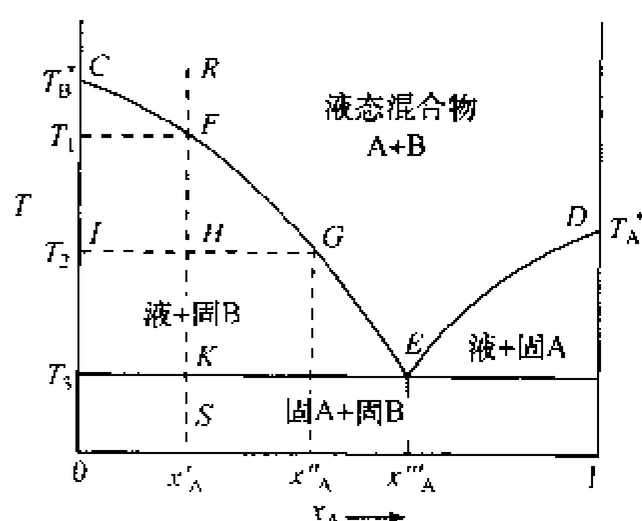


图 7-27 液相互溶而固相不互溶的固液平衡 T-x 图

却该液态混合物至某一温度,纯A就开始凝固出来。体系呈两相,一相是纯固相A,另一相是A和B的饱和溶液。曲线 DE 表示A(溶剂)由于B(溶质)的存在其凝固点的降低。同样,如果某一液态混合物,其 x_A 接近零(在相图的左边),则冷却该液态混合物至某一温度,纯B就开始凝固出来。体系呈两相,一相是纯固相B,另一相是A和B的饱和溶液。曲线 $CFGE$ 表示B(溶剂)由于A(溶质)的存在其凝固点的降低。如果两相体系继续冷却,最后液态混合物全部凝固,得到纯固相A和纯固相B混合物。两条凝固点曲线相交于 E 点。液态混合物的组成在 E 点的左边,降低温度先凝固出纯B;在 E 点的右边,先凝固出纯A。如果液态混合物的温度和组成在 E 点所代表的 T_3 和 x'''_A,则冷却后,纯固相A和纯固相B同时凝固出来。E 点称为低共溶点(eutectic point),是一个三相平衡共存的状态。

假设有一个由液体A和B所组成的液态混合物,其状态如图7-27中的 R 所代表的。恒压下冷却此液态混合物。由于体系是封闭的,总组成 x'_A 保持不变,在恒压冷却过程中,体系的状态沿垂直虚线变动。当温度降至 T_1 时,纯固相B开始凝固出来。随着B析出,溶液中 x_A 增加(这里A是溶质),溶液的凝固点降低。为了使更多的B析出,必须进一步降低体系的温度。在体系的温度为 T_2 时,物系点在 H 点。纯固相B($x_A=0$,I 点)与它平衡共存的溶液相在 G 点,其组成为 x''_A。根据杠杆规则,$n_B^s\overline{IH}=(n_A^l+n_B^l)\overline{HG}$($n_B^s$ 是纯固相B的物质的量,n_A^l 和 n_B^l 分别为与纯固相B成平衡的溶液中A和B的物质的量)。由杠杆规则可知,体系的状态由 F 点变到 K 点的过程中,纯固相B的物质的量(摩尔)沿着 $CFGE$ 线增加。

低共熔点 E 的温度为 T_3,此时体系的状态处于 K,平衡溶液的组成为 E 点所代表的 x'''_A,纯固相B和A同时析出。在两种纯固相同时析出过程中,体系的温度保持不变。低共熔溶液的组成也保持不变。在 K 点,体系是三相平衡共存,两个纯固相A和B,一个低共熔溶液相,杠杆规则不适用于三相平衡体系。根据相律式(7-1),二组分三相平衡体系的自由度 $f=2-3+2=1$,现在压力已被固定,故条件自由度为零。因此,在二组分三相平衡体系中,温度将保持不变(在固定压力下),直至所有溶液都凝固后,体系变成两相(纯固相A和B),体系的温度才会降低。

如果从 S 点出发,加热纯固相A和纯固相B的混合物,其组成为 S 点所代表的 x'_A,则当温度升至 T_3 时,开始出现的液相的组成为 x'''_A。当纯固相A完全熔化后,体系的温度才会开始上升。如果固态A和B的组成为 x'''_A,则加热至温度 T_3 时,固体会逐渐完全熔化成液体,温度维持不变,如同纯化合物的熔化过程。在显

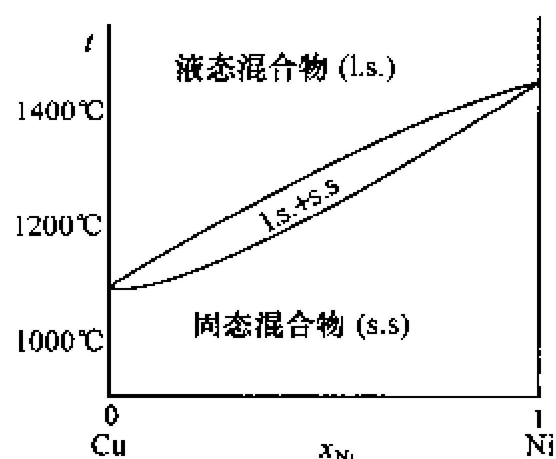


图 7-28　Cu-Ni 固液平衡 t-x 图

微镜下观察低共熔混合物(eutectic mixture),可发现它是微晶 A 和 B 的均匀混合物,虽然也有一个确定的熔点,但不是纯化合物,其组成随压力而变。上述体系称为简单低共熔体系,属于这类体系的有: Pb-Sb、Bi-Cd、苯-萘、Si-Al、KCl-AgCl、C_6H_6-CH_3Cl、氯仿-苯胺等。

7.7.3.2　固相完全互溶

某些二组分体系的液态和固态都是完全互溶的。例如, Cu-Ni、Sb-Bi、Pd-Ni、KNO_3-$NaNO_3$、d-$C_{10}H_{14}NOH$-1-$C_{10}H_{14}NOH$ 等。这类体系的固液平衡相图与上面讨论过的气液平衡相图完全相似。图 7-28 表示 Cu-Ni 体系的 t-x 图。

如果在恒压下冷却任一组成的 Cu 和 Ni 的互溶熔化物(melt),当温度降至某一值时,固溶体开始凝固出来,其 Ni 含量高于熔化物中的含量。固溶体和熔化物构成的两相平衡体系继续被冷却时,两相中的 Ni 含量降低,最后所形成的固溶体的组成与原来熔化物的组成完全相同。由于少量 Ni 的存在,Cu 的凝固点升高。在本书第 6 章中我们曾讨论过溶剂的凝固点降低的问题。那里我们假定固相不互溶,只有纯溶剂凝固出来。在固相是完全互溶的情况下,低熔点的组分可以由于第二组分的加入,其熔点升高。

下面证明在固态混合物(即固溶体)中,物质的凝固点也可由于加入其他物质而升高的问题。根据相平衡条件,$\mu_i^{\rm l}=\mu_i^{\rm s}$。假定液态混合物和固态混合物都是理想混合物,则

$$\mu_{i,\rm l}^*+RT\ln x_{i,\rm l}=\mu_{i,\rm s}^*+RT\ln x_{i,\rm s}$$

重排后得

$$\frac{\mu_{i,\rm l}^*-\mu_{i,\rm s}^*}{RT}=\frac{\Delta_{\rm fus}G_{{\rm m},i}}{RT}=\frac{\Delta_{\rm fus}H_{{\rm m},i}}{RT}-\frac{\Delta_{\rm fus}S_{{\rm m},i}}{R}=\ln\frac{x_{i,\rm s}}{x_{i,\rm l}}$$

式中 T 是液态混合物的凝固点。对于可逆相变化,应有 $\Delta_{\rm fus}S_{{\rm m},i}^*=\Delta_{\rm fsu}H_{{\rm m},i}^*/T_i^*$。假定 $\Delta_{\rm fus}H_{{\rm m},i}\approx\Delta_{\rm fus}H_{{\rm m},i}^*$,则

$$\ln\frac{x_{i,\rm s}}{x_{i,\rm l}}=\frac{\Delta_{\rm fus}H_{{\rm m},i}^*}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_i^*}\right)$$

式中 T_i^* 是纯组分 i 的凝固点。解 T 得

$$T=T_i^*\left(\frac{\Delta_{\rm fus}H_{{\rm m},i}^*}{\Delta_{\rm fus}H_{{\rm m},i}^*+RT_i^*\ln\dfrac{x_{i,\rm s}}{x_{i,\rm l}}}\right)\qquad(7-24)$$

当 $x_{i,s} > x_{i,l}$时(也包括 $x_{i,s}=1$,即纯固态 i 从溶液中凝固析出),$T < T_i^*$,此即凝固点降低。当 $x_{i,s} < x_{i,l}$时,$T > T_i^*$,此即凝固点升高。$\Delta T = T - T_i^*$ 的值取决于 $x_{i,s}/x_{i,l}$的比值。

如果所形成的固熔体接近理想固溶体,则固-液平衡相图如图 7-28 所示。但是,如果偏离理想固熔体很大的话,则相图上也会出现最低或最高点。图 7-29 表示 Cu-Au 体系,具有最低共熔点;图 7-30 表示 d-$C_{10}H_{14}NOH$-l-$C_{10}H_{14}NOH$ 体系,具有最高共熔点。在具有最高共熔点的情况下,一个组分的凝固点由于另一个组分的存在而升高。

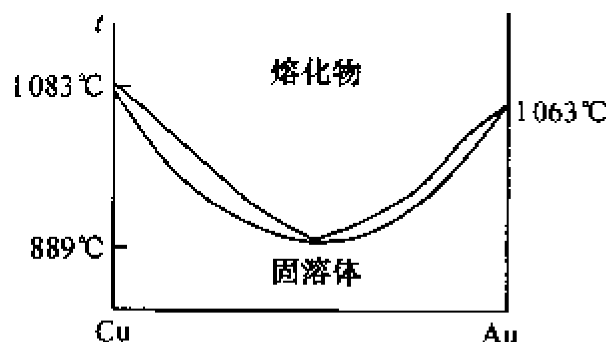


图 7-29 Cu-Au 的固液平衡 $t \sim x$ 图

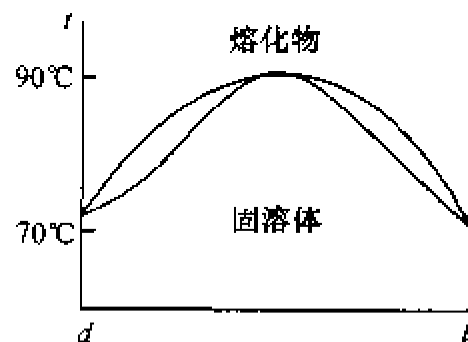


图 7-30 d-$C_{10}H_{14}NOH$-l-$C_{10}H_{14}NOH$ 的固液平衡 $t \sim x$ 图

7.7.3.3 固相部分互溶

1. 具有低共熔点的熔点～组成图

某些二组分体系在液态时是完全互溶的,而在固态时却是部分互溶的。例如,Cu-Ag 体系,其固液平衡 $t \sim x$ 图如图 7-31 所示。如果有某一熔化物,其组成为图中 R 点所代表的$x_{Cu}=0.2$,则冷却至 S 点时,固相(α 相)开始析出,其组成为 Y 点所代表的 Cu 在 Ag 中的饱和固溶体。继续冷却两相平衡体系,固溶体中的 Cu 含量增加。当体系冷却至 U 点时,熔化物被两个固相(α 相-Cu在 Ag 中的饱和固溶体,β 相-Ag 在 Cu 中的饱和固溶体)所饱和,此时,两个固相同时析出,呈三相平衡共存,即 α 相(组成为 F),β 相(组成为 G),熔化物(组成为 E)。E 点为两个固相同时熔化的低共熔点。体系的温度降至 U 点以下,则成为两个固相(α 相和 β 相)平衡体系,例如 V 点,用杠杆规则可以确定其相对量。这类体系的固-液平衡相图与部分互溶双液系的气-液平衡相图相似(图 7-25)。相图属于这一类的体系还有 KNO_3-$NaNO_3$, AgCl-

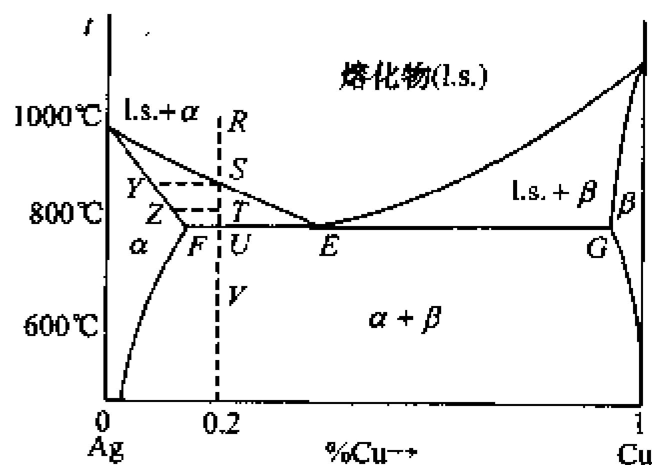


图 7-31 Ag-Cu 的固液平衡 $t \sim x$ 图

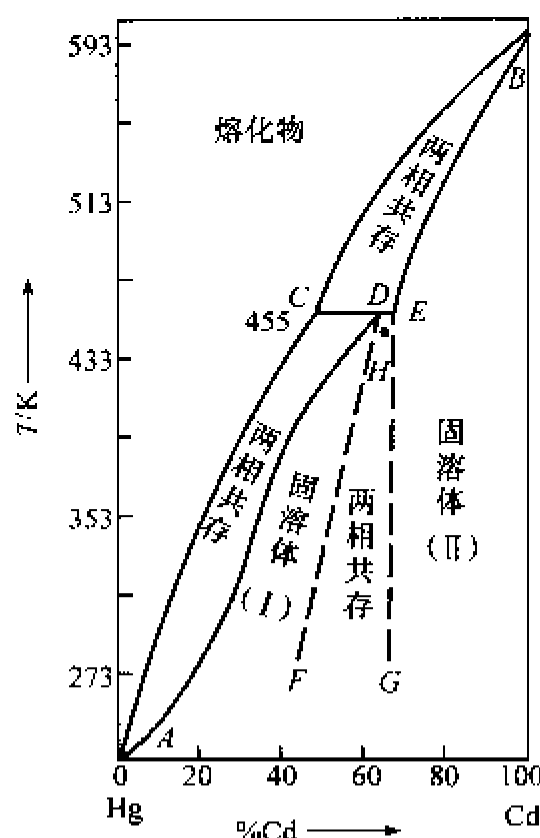


图 7-32 Hg-Cd 的相图

$CuCl$,Pb-Sb,KNO_3-$TiNO_3$ 等。

2. 具有转熔温度的熔点-组成图

图 7-32 是 Hg-Cd 体系的相图。图中 *BCE* 是固溶体(Ⅱ)与熔化物的两相共存区。*CDA* 是固溶体(Ⅰ)与熔化物的两相区。*FDEG* 区是固溶体(Ⅰ)和固溶体(Ⅱ)的两相共存区。在 455K 时三相共存。这个温度称为转熔温度,在此点有下述平衡存在



当物系点为 *H* 点时,体系中有两个固溶体(Ⅰ)和(Ⅱ)平衡共存。若对此体系加热,使温度升到 455K,则有液相出现,液相的相点为 *C* 点。因为这是三相平衡共存的无变量体系,所以虽对体系加热,但温度并不上升,只是相点为 *D* 点的固溶体(Ⅰ)在恒温下转变为相点为 *E* 的固溶体(Ⅱ)及相点为 *C* 点的熔化物,455K 是两个固溶体的转熔温度。

从 Hg-Cd 的相图,可知为什么在镉标准电池中,镉汞齐电极的浓度为含 Cd 5%～14%之间,在常温下,此时体系是处于熔化物和固溶体(Ⅰ)两相平衡区。就组分 Cd 而言,它在两相中均有一定的浓度。此时,即使体系中 Cd 的总量发生微小的变化,也只不过改变两相的相对质量,而不会改变两相的浓度,因此电极电势可保持不变的数值。属于这类体系的实例有:AgCl-LiCl,$AgNO_3$-$NaNO_3$ 等。

7.7.3.4 形成化合物——液相互溶而固相不互溶

1. 形成稳定化合物

某些二组分体系可以形成稳定的固态化合物,并能与液相平衡共存,例如苯酚(P)和苯胺(A)可以形成 $C_6H_5OH\cdot C_6H_5NH_2$ 化合物(PA)。在此种情况下,虽然体系的物种数 $S=3$,但是有一个独立的化学反应存在,$R=1$,故独立组分数 $C=3-1=2$,仍是二组分体系。固相 P、A 和 PA 彼此间均不互溶,图 7-33 所示的相图可以看作是由两个简单低共溶体系的相图合并而成,一个是 P-PA 体系,另一个是 PA-A 体系。液相是 P、A 和 PA 的平衡均相熔化物。根据熔化物的组

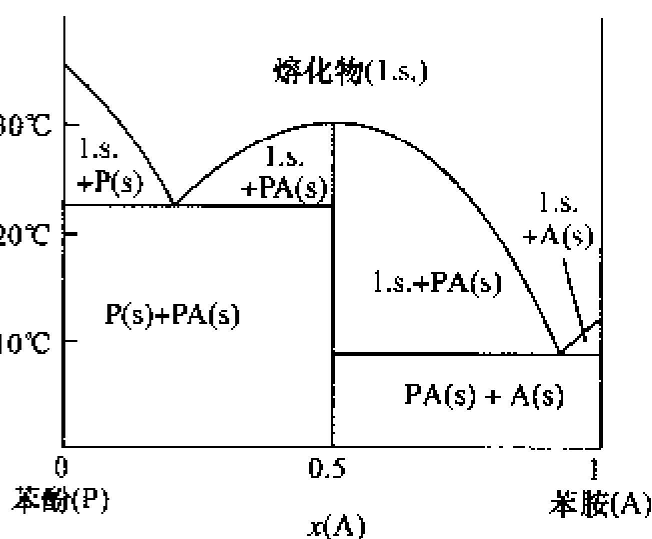


图 7-33 苯酚(P)-苯胺(A)的固液平衡 *t-x* 图

成，在冷却过程中，当温度降至低共熔点时，固态 P 和 PA 或 A 和 PA 同时析出。如果熔化物的组成为 $x_A=0.5$，则冷却后只有纯固态化合物 PA 凝固出来，而且温度保持在 31℃不变，直至所有熔化物完全凝固为止，体系如同单组分体系，因为对这种体系来说，$R'=1, C=3-1-1=1$。

某些二组分体系可以形成几种化合物，例如水和硫酸体系可以形成三种化合物，如图 7-34 所示，其中有四个简单低共熔体系的相图。如果形成 n 种化合物，则其相图可以看作由($n+1$)个简单低共熔体系的相图组成。图 7-35 表示 $Fe_2Cl_6-H_2O$体系，形成四种水合物。

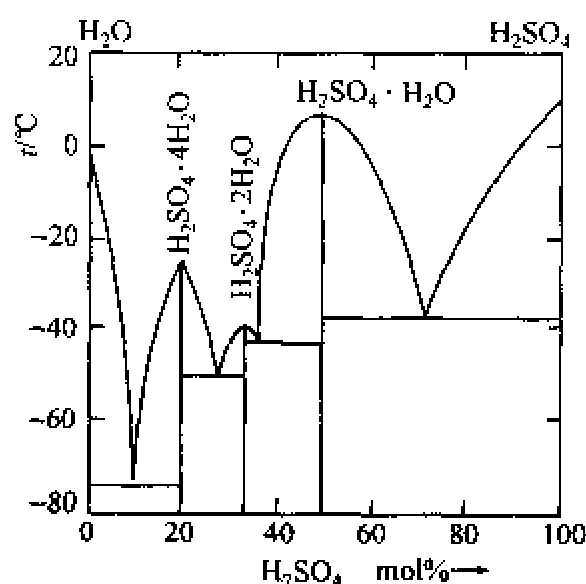


图 7-34 H_2SO_4-H_2O 体系

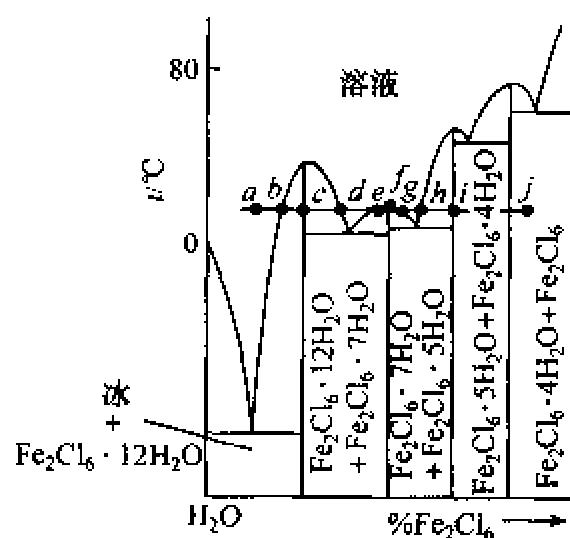


图 7-35 Fe_2Cl_6-H_2O 体系

2. 形成不稳定化合物

在某些情况下，所形成的固态化合物不能稳定地到达其熔点。当加热这种固态化合物时，在未达其熔点以前它即分解成新的固相和组成不同于原来固态化合物的液相。这种固态化合物具有异成分熔点(incongruent melting point)，称为转熔点(peritectic point)，有别于同成分熔化(congruent)(液态熔化物的组成与固态化合物的组成相同)，这种分解过程称为转熔反应(peritectic reaction)。因为在转熔反应中，三相(两个固相和一个液相)平衡共存于一个体系中，所以体系的自由度在固定压力下为零，温度和各相的组成都固定不变。属于这种情况的二组分体系有：Na_2SO_4-H_2O、SiO_2-Al_2O_3、CaF_2-$CaCl_2$、Na-K 等。

Na-K 体系的固液平衡 t-x 相图如图 7-36 所示。加热固态化合物 Na_2K 后，在到达低于其熔点的转熔点 t_p(℃)时，Na_2K 按下式分解成纯固态 Na 和组成不同于 Na_2K 的熔化物



$$Na_2K(s) \rightleftharpoons Na(s) + 熔化物$$

当固态化合物 Na_2K 全部分解完后，体系变成两相，条件自由度为 1，体系的温度才能变动(上升)。在转熔点以上，熔化物只与纯固态 Na 平衡共存。

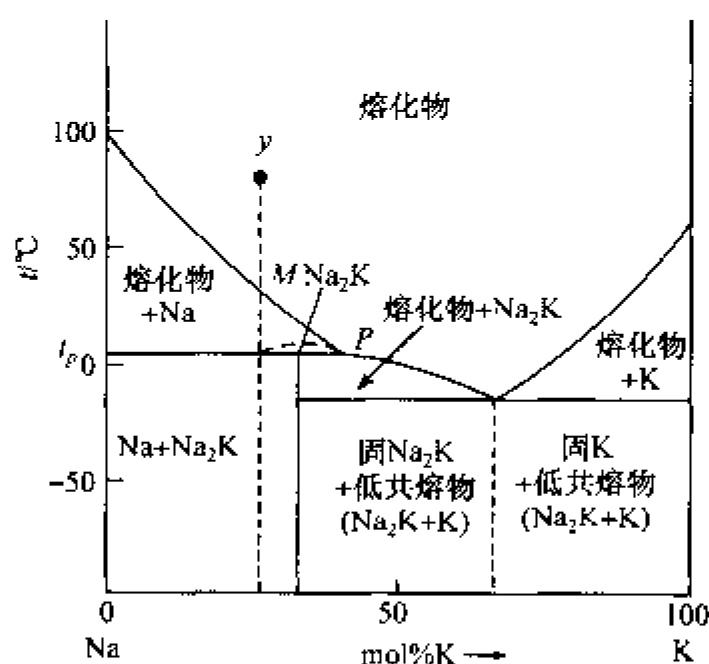


图 7-36　Na-K 的固液平衡 t-x 图

如果冷却组成为 y 的均相熔化物，则到达 M 点时，纯固态 Na 开始从熔化物中析出，熔化物中 K 含量增加，熔化物的组成在继续冷却过程中沿 MP 曲线变化。当温度到达转熔点 t_p(℃)时，固态 Na 与熔化物反应，生成固态化合物 Na_2K，体系成为三相平衡体系，条件自由度为零。当转熔反应完成后，体系成为含纯固态 Na 和固态化合物 Na_2K 的两相平衡体系时，体系的温度才能继续下降。

当考察一个凝聚体系的相图时，应该注意下列情况：低共熔点、固态混合物、固态化合物、转熔反应等。任何更为复杂的相图都可以根据上述情况得到解释。Fe-C 相图是钢铁工业中的一个重要相图，如图 7-37 所示的相图是 Fe-C 相图中的一部分。纯铁有三个晶型：α-Fe(体心立方)、γ-Fe(面心立方)和 δ-Fe(体心立方)。α-Fe 与 γ-Fe 的转变温度是 910℃(图中 G 点)，γ-Fe 与 δ-Fe 的转变温度 1401℃(图中 N 点)。δ-Fe 可以一直稳定至其熔点 1 539℃。C 在 α-Fe 中的固态混合物存在于图中 QP 曲线与 PG 曲线所包围的区域内，称为 α-铁素体(ferrite)。C 在 γ-Fe 中的固态混合物存在于图中 $GSEJN$ 区中，称为奥氏体(austenite)。GPS 区中是 α-铁素体与奥氏体的两相平衡共存区。图中 S 点是三相点，三个固相：组成为 P 的 α-铁素体、组成为 S 的奥氏体和固态化合物 Fe_3C(渗碳体 cementite)。S 点具有低共熔性质(液相被第三个固相取代)，称为类低共熔体(eutectoid)。组成为 S 的 α-铁素体和渗碳体的混合物称为珠光体(pearlite)。由图可看出钢和铸铁的不同性质。含碳量低于 2% 的铁称为钢(steel)，钢可以加热到获得均相固态混合物奥氏体。含碳量高于 2% 的铁称为铸铁(cast iron)，不能加热到获得均相固态混合物奥氏体。

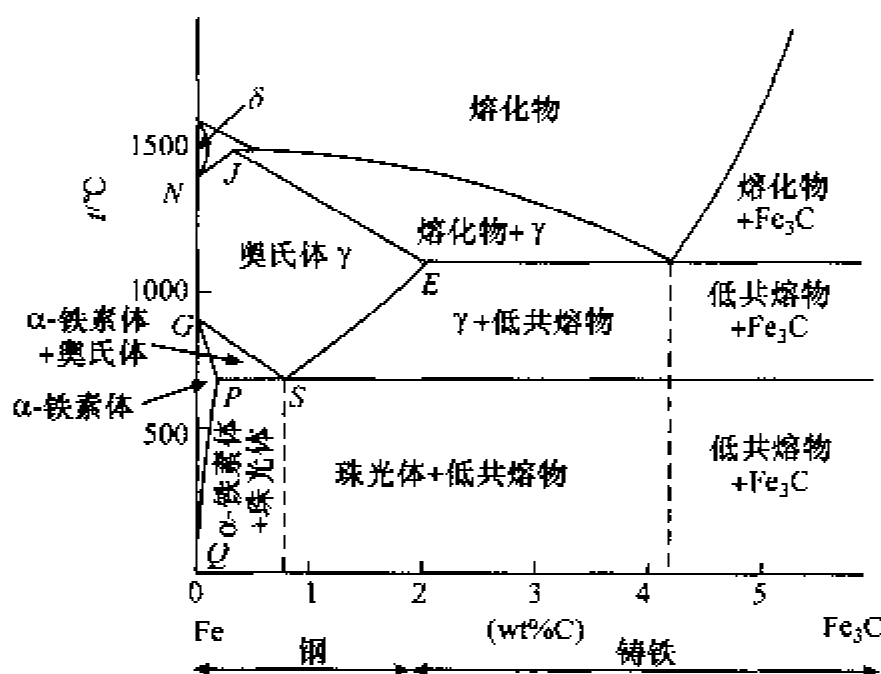


图 7-37 Fe-C 体系的固液相图

7.7.3.5 实验分析方法

绘制固-液平衡相图的主要实验方法有两种:热分析法和溶解度法。

1. 热分析法

采用热分析法绘制固-液平衡相图时,实验任务是测定二组分体系熔化物在冷却过程中体系的温度与时间的关系,即绘制步冷曲线(cooling curve)。图 7-38 表示不同组成的熔化物的步冷曲线。对于简单低共熔体系来说,当将纯 B 的熔化物冷却至其凝固点 T_B^* 时,体系的温度在凝固过程中保持不变,步冷曲线呈水平线段(曲线 1),直至所有熔化物都完全凝固成纯固态 B 后,温度才能继续下降。如果冷却组成为 R 点的熔化物(图 7-27),则当温度冷却至 T_1 时,开始凝固出纯固态 B,步冷曲线的斜率改变,出现折点(曲线 2)。当温度冷却至低共熔点 T_3 时,体系温度保持不变,步冷曲线呈水平线段,直至熔化物完全凝固成纯固态 A 和 B 后,温度才能继续下降。将不同组成的熔化物的步冷曲线上的转折温度与所对应的 x_A 作图,即可绘制出如图 7-27 所示的 $T\sim x$ 图。图 7-39表示 Bi-Cd 体系的步冷曲线和由此所得的相图。

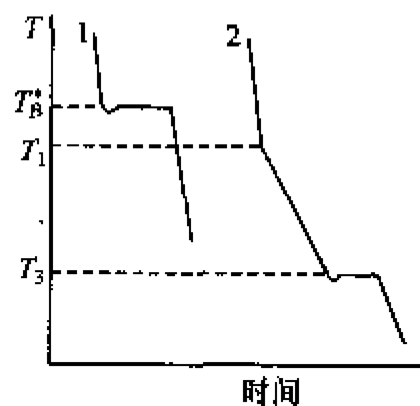


图 7-38 步冷曲线

2. 溶解度法

在 25℃ 和 101 325Pa 下,纯萘是固体,纯苯是液体,萘在苯中的饱和溶液的组成为 1mol 苯中含 0.4mol 萘。假定在上述饱和溶液中加入微量固态萘,则成为固态萘与饱和溶液的两相平衡体系(称为体系Ⅰ)。在 101 325Pa 下,纯萘和纯苯的熔点分别为 80℃ 和 5.5℃。根据萘在苯中的饱和溶解度与温度的关系绘制的萘-

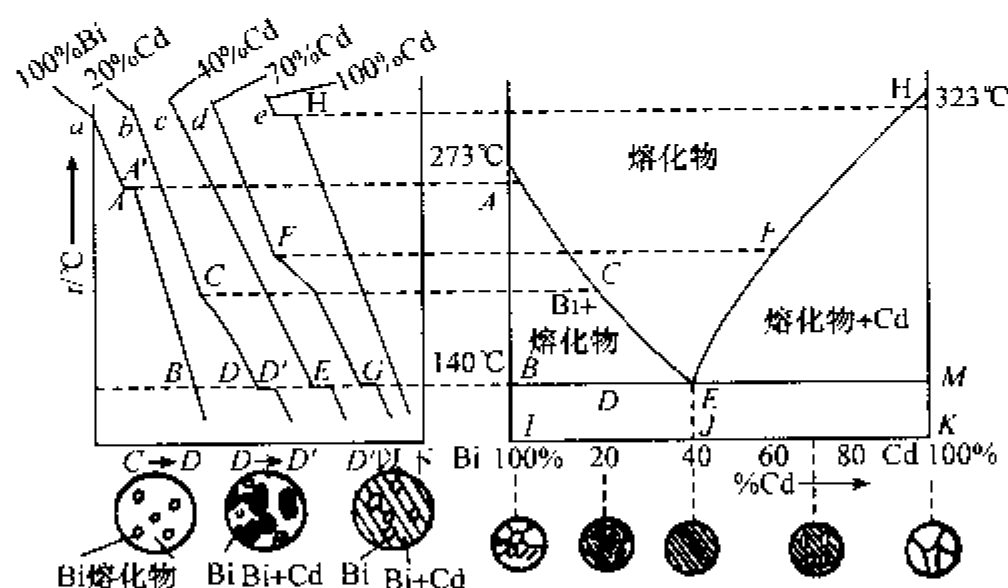


图 7-39　Bi-Cd 体系的步冷曲线和相图

苯体系的 $t-x$ 相图如图 7-40 所示。

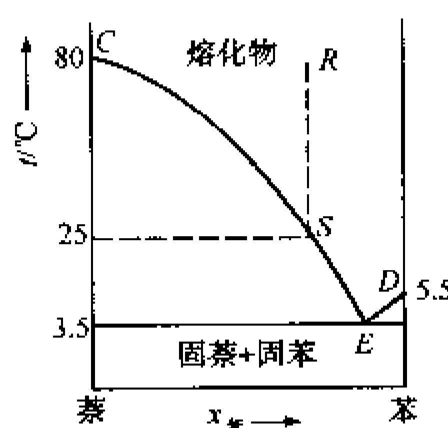


图 7-40　萘-苯体系的固液平衡 t-x 图

若将比 0.4mol 多一点的固态纯萘在 101 325Pa 下加热至 80℃完全熔化，然后在熔化物中加入 1mol 纯苯，这个体系相当于图 7-40 中的 R 点。现将此体系冷却至 25℃(S 点)。在 S 点有少量固态纯萘析出，并与 1mol 苯中含 0.4mol 萘的饱和溶液平衡共存，此体系称为体系Ⅱ。

虽然用两种不同方法制得两种体系Ⅰ和Ⅱ，但是这两种体系的温度、压力和各相组成是完全等同的，实际上是同一种体系。体系Ⅰ的制备方法是假定我们已确定了在25℃时萘在苯中的溶解度是 0.4mol 萘在 1.0mol 苯中，即已知溶解度。因为图 7-40 中的 CE 线是萘(由于加入苯)的凝固点降低曲线。所以体系Ⅱ的制备方法是假定我们已确定了由于 1.0mol 苯加入 0.4mol 萘中，使萘的凝固点降至 25℃，即已知凝固点降低。因此，“溶解度”和“凝固点降低”是同一件事物的不同名称。在这两种情况中都是固相 X 与液态溶液 X+Y 成平衡共存的两相体系。X(作为溶质)在 Y(作为溶剂)中的溶解度可以解释为由于 Y(作为溶质)的加入，X(作为溶剂)的凝固点降低。图 7-40 中的 CE 曲线既可以看作由于苯(作为溶质)的加入，萘(作为溶剂)的凝固点降低曲线，也可以看作萘(作为溶质)在苯(作为溶剂)中的溶解度与温度的关系曲线(例如，从 CE 曲线上可查得，在 60℃时萘在苯中的溶解度是 x(萘)=0.7。同样地，DE 曲线既可以看作由于萘(作为溶质)的加入，苯(作为溶剂)的凝固点降低曲线，也可以看作苯(作为溶质)在过冷液体萘(作为溶剂)中的溶解度曲线(这种说法当然奇特一点，因为萘在常温下是固体)。

下面讨论无机盐在水中的溶解度曲线。图 7-41 表示 $NaNO_3$-H_2O 的 $t \sim x$ 相图。$NaNO_3$ 的熔点是 307℃，图中 CE 曲线表示由于 $NaNO_3$ 的溶入，水的凝固点降低曲线，也是固态水(冰)在过冷液体 $NaNO_3$ 中的溶解度曲线(这样的说法虽然是正确的，但通常不用)。DE 曲线表示由于水的加入，液态 $NaNO_3$ 的凝固点降低曲线，也是不同温度下固态 $NaNO_3$ 在水中的溶解度曲线。后一种说法是常用的，通常配制盐水溶液，就是将盐类溶于水中，而不是冷却熔化盐加水。通常研究 DE 曲线也不超过 100℃。

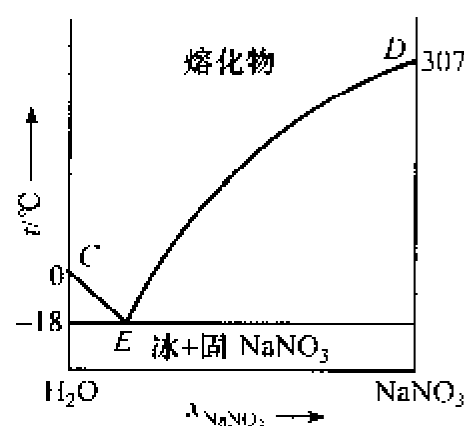


图 7-41 $NaNO_3$-H_2O 体系的 $t \sim x$ 相图

假定将水和冰的平衡混合物在 0℃下装入保温瓶中(图中 C 点)。然后再加入一些固态 $NaNO_3$。由于 $NaNO_3$ 溶入水中，使水的凝固点降至 0℃以下的某一温度 T_f。在 0℃时冰与水溶液不再成平衡，冰就熔化成水。由于体系是绝热的，冰的熔化所需的内能消耗来自水分子的动能降低，故体系的温度必然降低。体系的温度降至 T_f 时，体系才恢复平衡。$NaNO_3$ 的加入可使体系的温度最低能降至 -18℃ (E 点)。在此温度下，冰、固体 $NaNO_3$ 和 $NaNO_3$ 饱和水溶液三相平衡共存，成为低共熔混合物，它是一种致冷剂。NaCl-H_2O 体系的低共熔点为 -21℃，$CaCl_2 \cdot 6H_2O$-H_2O 体系的低共熔点为 -50℃。

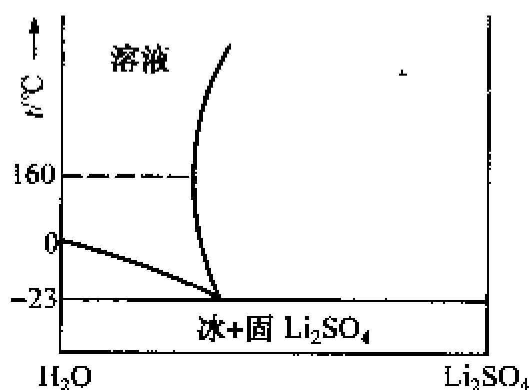


图 7-42 Li_2SO_4-H_2O 体系的 t-x 相图

无机盐在水中的溶解度一般随温度的升高而增加，但也有例外。例如，Li_2SO_4 在水中的溶解度在 160℃以下时，是随温度的升高而减小的，如图7-42所示。在某一组成范围内的 Li_2SO_4 水溶液，当加热时，Li_2SO_4 先从水溶液中沉淀出来，而后又会溶入水中。

由于凝固点降低和溶解度是同一现象，故我们可以将凝固点降低公式用于溶解度。式(6-94)是联系固态 A 与(A+B)溶液成平衡共存的温度 T_f 与 x_A 的关系。由于 A 通常指溶剂，我们在这里将 A 和 B 对调一下，A 指溶质，B 指溶剂，则式(6-94)变成

$$R\ln\gamma_B x_B = \Delta_{fus}H_{m,B}\left(\frac{1}{T_{f,B}^*} - \frac{1}{T}\right) - \Delta_{fus}C_{p,m,B}\left(\frac{T - T_{f,B}^*}{T} - \ln\frac{T}{T_{f,B}^*}\right) \qquad (7-25)$$

上式给出在温度 T 时固体 B 在 A 中的溶解度(x_B)。应用时需先求得 γ_B 值。若假定 $\gamma_B = 1$，可以近似地求算 x_B。

7.8　三组分体系

7.8.1　等边三角形坐标表示法

对于三组分体系，$C=3$，根据相律式(7－1)，$f=3-\Phi+2=5-\Phi$。由于体系至少有一个相，故三组分体系的自由度最多等于4，即T、p、x_A和x_B（因为$\sum_{i=1}^{3}x_i=1$）。通常固定T和p，以便绘制平面相图。目前已广泛采用Stokes和Roozeboom提出的平面等边三角形法来表示三个组分A、B和C的组成。图7－43所表示的平面等边三角形的三个顶角点分别代表纯组分A、B和C($x_i=1$)。三角形的每一边AB、BC和CA分别代表二组分体系A-B、B-C和C-A的组成。例如，BC边上的D点表示二组分B-C体系中含B30%，C70%。三角形内的任一点代表三组分体系A-B-C的组成。通过三角形内任一点E，作平行于三角形各边的平行线。根据平面几何学原理，$Ea+Ec+Ef=AB=BC=CA$或$Af+Ca+Bc=AB=BC=CA$。因此任一三组分体系的组成E点可用Af、Ca和Bc的长度来表示。如果将三角形的每一边等分为100份，则通常用反时针方向在三角形的三个边上分别标出A、B、C三个组分的质量百分数或摩尔分数，即Ca表示A的组成，Af表示B的组成，Bc表示C的组成。例如，图中E点的组成为30%A、50%B和20%C。

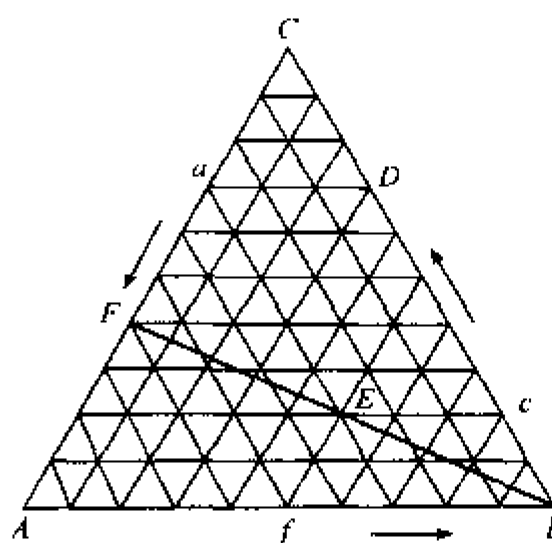


图7－43　三组分体系的组成表示法

用等边三角形法表示三组分体系的组成，其特点如下：

(1) 如果有一组三组分体系，其组成落在平行于等边三角形的某一边(例如AB)的直线(例如Ec)上，则这一组体系所含由顶角点所代表的组分(例如C)的组成都彼此相等。

(2) 凡位于通过顶角点B(或A或C)到其对面等边三角形边AC的任一直线(例如BEF)上的三组分体系中，B的含量不同(在F点上B的含量为零，在B点上B的含量为100%)，但其他两组分A和C之间的百分数之比则相同。

(3) 如果有两个三组分体系D和E(图7－44)，由这两个三组分体系所构成的新三组分体系的组成必位于D、E两点之间的连线上。杠杆规则在这里仍可使用，即D的量$\times\overline{OD}=E$的量$\times\overline{OE}$。因此，E的量愈大，则代表新体系的组成O点的位置愈靠近E点。

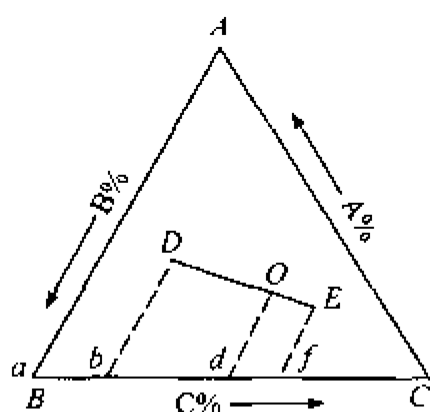


图7-44 两个三组分体系的杠杆规则

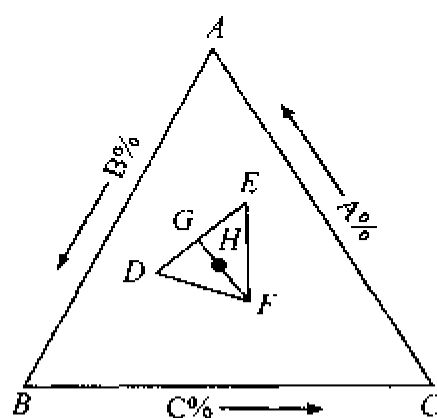


图7-45 三个三组分体系的杠杆规则

(4) 由三个三组分体系 D、E、F 混合而成的新三组分体系(图7-45),其物系点 H 可通过下法求得。先依杠杆规则求出 D 和 E 两个三组分体系混合而成的体系的物系点 G,然后再依杠杆规则求出 G 和 F 混合而成的体系的物系点 H。

7.8.2 部分互溶的三液体体系

三组分体系可分为许多种类型,在此我们讨论三液体体系。在三液体体系中,三对液体间可以是一对部分互溶、两对部分互溶或三对部分互溶的。

7.8.2.1 一对部分互溶的三液体体系

在30℃和101 325Pa下,丙酮-水-乙醚三液体体系中,水和丙酮、乙醚和丙酮都分别是完全互溶的一对液体,但水和乙醚却是部分互溶的一对液体,其相图如图7-46所示。在 $CFKHD$ 曲线以上是单相区,表示这三种液体完全互溶在一起;曲线以下是两相区。两相区内成平衡共存的每一相(三组分体系)的组成落在曲线上,用结线连起来,例如图中的 FH。G 点为由两相构成的三组分体系的物系点,F、H 为相点,代表每一相中三组分体系的组成。结线不一定是平行于三角形的边的水平线,例如图中结线 FH 不平行于 DC。F 点代表水多、醚少的水相的组成,H 点代表醚多、水少的醚相的组成。FH 的倾斜度决定于丙酮在这两相中的相对含量。如果丙酮在这两相中的含量相等,则结线是水平线。当丙酮加入水-乙醚二组分体系中时,水和醚的互溶性增加。继续加入丙酮,使平衡两相的组成彼此接近,结线缩短。最后,在 K 点上两相组成相同,体系变为单相,它可以看作是由结线缩短而成为点。K 点称为褶点(plait point),它不一定是溶解度曲线上的最高点。

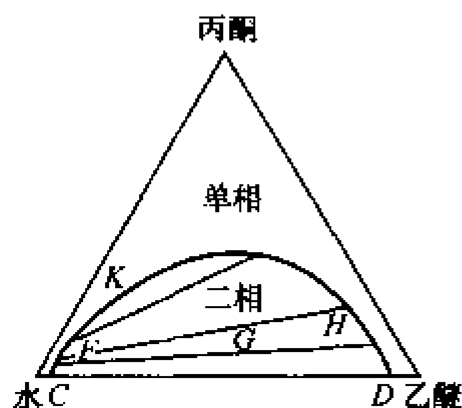


图7-46 30℃和101 325Pa下,丙酮-水-乙醚系的液-液平衡相图

杠杆规则也适用于三组分体系的两相平衡。将(7-14)式写成任意两相 α 和 β

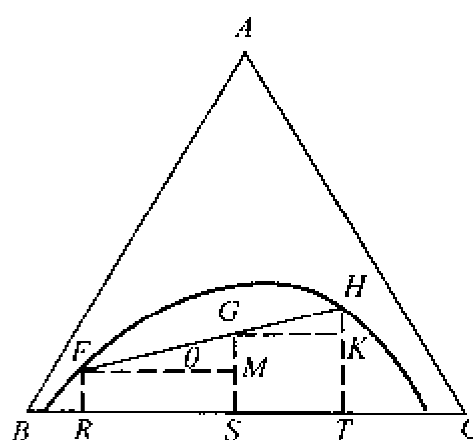


图 7-47 三组分体系中杠杆规则的应用

的平衡的形式

$$n^{\alpha}(x_A - x_A^{\alpha}) = n^{\beta}(x_A^{\beta} - x_A) \qquad (7-25)$$

式中 n^{α} 和 n^{β} 分别为 α 相中和 β 相中所有组分的物质的量之和;x_A、x_A^{α} 和 x_A^{β} 分别为两相体系中 A 的总摩尔分数、α 相中 A 的摩尔分数和 β 相中 A 的摩尔分数。图 7-47 表示某一三组分体系的相图,其中 FH 是连结平衡两相 α(F 点)和 β(H 点)的结线。G 点是物系点,体系中 A 的总摩尔分数 x_A 等于 $\overline{GS}$。F、H 点是相点,分别代表 α 相和 β 相的组成,所以 $x_A^{\alpha} = \overline{FR}$,$x_A^{\beta} = \overline{HT}$[1]。因此,式(7-25)变成

$$n^{\alpha}(\overline{GS} - \overline{FR}) = n^{\beta}(\overline{HT} - \overline{GS})$$

或

$$\frac{n^{\alpha}}{n^{\beta}} = \frac{\overline{HK}}{\overline{GM}}$$

由图 7-47 可知,$\sin\theta = \dfrac{\overline{HK}}{\overline{GH}} = \dfrac{\overline{GM}}{\overline{FG}}$。

因此

$$\frac{n^{\alpha}}{n^{\beta}} = \frac{\overline{GH}}{\overline{FG}}$$

或

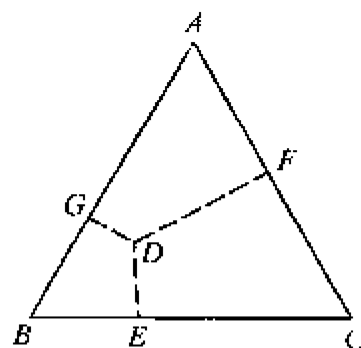
$$n^{\alpha}\,\overline{FG} = n^{\beta}\,\overline{GH}$$

7.8.2.2 二对和三对部分互溶的三液体体系

含有两对和三对部分互溶的三液系的相图如图 7-48 所示。图中(a)表示两个两相区不重叠;(b)表示两个两相区重叠,成为一个两相区,这种情况决定于体系的性质和温度;(c)表示三个两相区不重叠;(d)表示三个两相区重叠,图中区域 1 是单相,2 是两相,3 是三相平衡共存。在三相区内,根据相律式(7-2),$f^{**}=0$。即,在三相区内的任一混合物都是三相平衡体系,物系点虽可不同,但在固定的 T 和 p 下,每一相的三组分体系的组成都不变,都分别为 D、E、F 点所代表的组成。设有一三液系,其物系点在三相区内的 P 点;连结 E、P,并延长至 DF 上的 G 点,连结 F、P,并延长至 DE 上的 H 点,则三个相的相对量之比,仍可依杠杆规则求

1) 假定 D 是等边三角形内的任一点,从 D 点向三角形的每一边作垂直线(见附图),则此三条垂直线的长度之和等于此等边三角形的高 h,即 $\overline{DE} + \overline{DF} + \overline{DG} = h$。若将高 h 等分为 100 份,则 $\overline{DE}$、$\overline{DF}$ 和 $\overline{DG}$ 分别等于 D 点所代表的某一三组分体系中组分 A、B 和 C 的百分数或摩尔分数 x_A、x_B 和 x_C

$$\overline{DE} = x_A \quad \overline{DF} = x_B \quad \overline{DG} = x_C$$



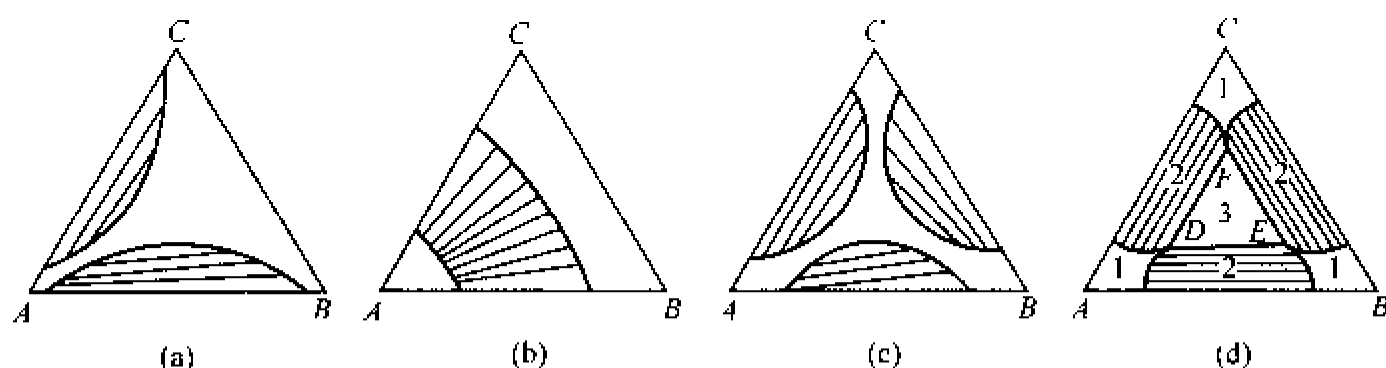


图 7-48 含两对和三对部分互溶三液系

出(图 7-49),即

D 相的量 × $\overline{DH}$ = E 相的量 × $\overline{EH}$

D 相的量 × $\overline{DG}$ = F 相的量 × $\overline{FG}$

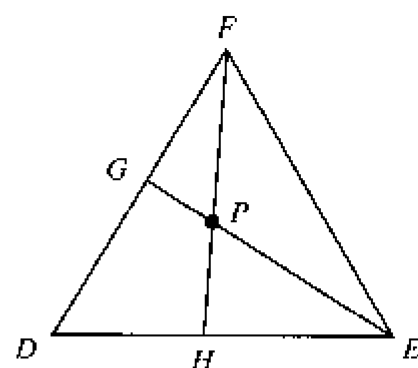


图 7-49 三相区内杠杆规则的应用

由于温度影响溶解,故溶解度曲线的形状随温度而变。有许多体系在一个温度下是多相的,而在另一温度下则变为单相。图 7-50 表示水-苯酚-苯胺体系的溶解度曲线的形状随温度而变的情况。在低温下,水-苯胺、水-苯酚都是部分互溶的。随着温度的升高,溶解度增加,两相区缩小,最后在高温下(约 180℃)缩小成一点,体系变为单相。图 7-51 表示在一定压力下,以温度为纵坐标的三角棱柱体相图和截面投影图。由图可知,若把不同温度下的溶解度曲线组合起来,则在空间中便构成一个曲面。每一个溶解度曲线上有一个折点 D,把这些折点连接起来,便得到一条空间中的曲线。代表在某一温度下,三液体完全互溶的 K 点的投影位置随三组分体系面不同,但是都在等边三角形之内,不可能在等边三角形的边上。

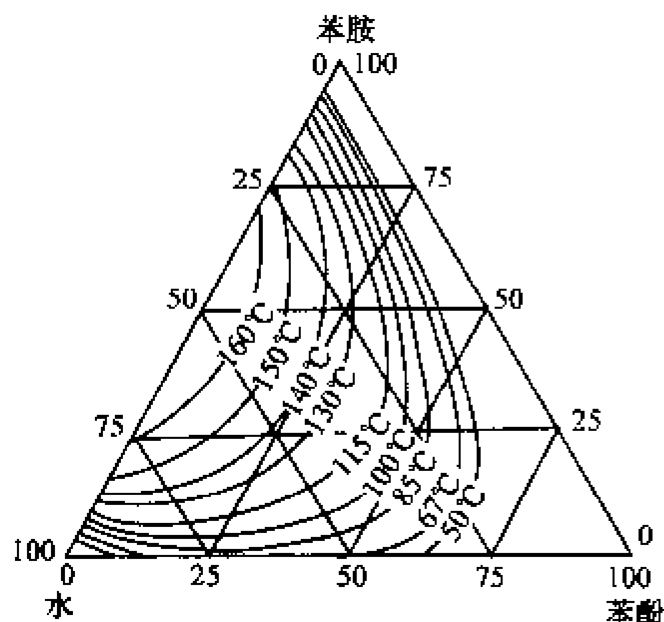


图 7-50 苯胺-苯酚-水体系的溶解度曲线

7.8.2.3 相图的应用——萃取

1. 简单萃取

首先讨论溶质在两个不互溶液体中的分配问题。假定有一个三组分体系,其中两个组分 A 和 C 是完全不互溶的,第三组分 B 能溶于 A 和 C 之中。B 在 A 和 C 之间的分配必须满足热力学的要求,即

$$\mu_B^A = \mu_B^C$$

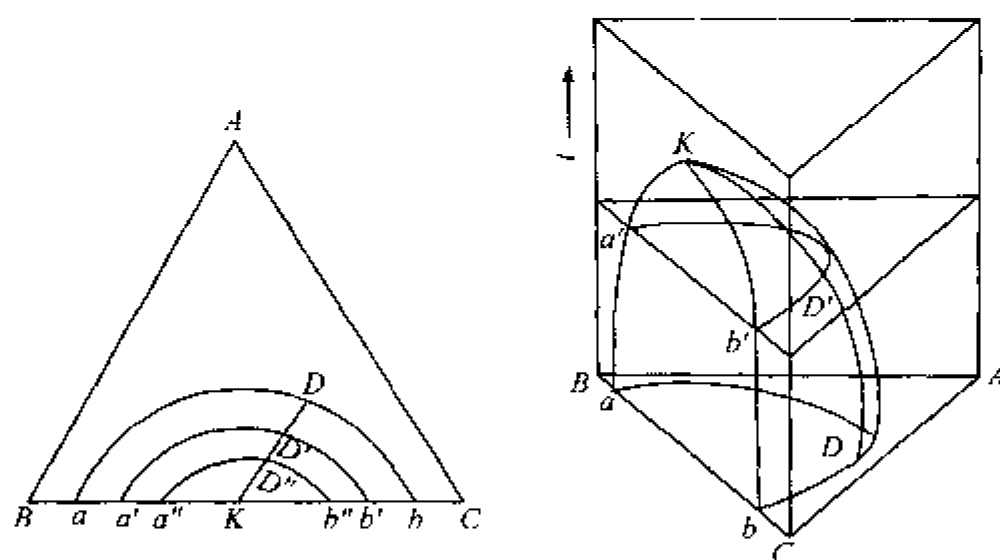


图 7-51　三棱柱相图和投影图

$$\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus,\mathrm{A}}+RT\ln a_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}=\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus,\mathrm{C}}+RT\ln a_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}}$$

$$\ln\frac{a_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}}}{a_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}}=\frac{\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus,\mathrm{A}}-\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus,\mathrm{C}}}{RT}$$

由于 $\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus,\mathrm{A}}$和 $\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus,\mathrm{C}}$均与组成无关,所以在恒温恒压下

$$\ln\frac{a_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}}}{a_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}}=\text{常数}$$

$$K_a=\frac{a_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}}}{a_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}}\qquad(7-26)$$

在低浓度时,浓度 c 可用来代替活度a。因此

$$K_C=\frac{c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}}}{c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}}\qquad(7-27)$$

式中 K_a 或 K_C 称为分配系数(distribution coefficient),通常与温度、压力和浓度有关,在低浓度时只与温度有关。应该指出,如果组分 B 在A 或(和)C 中离解或缔合,则式(7-26)和(7-27)不适用。下表列出 25℃时 I_2 在 H_2O 和 CCl_4 中的分配系数,以供参考:

$\dfrac{c_{H_2O}}{\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}}$	$\dfrac{c_{CCl_4}}{\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}}$	$K_C=\dfrac{c_{H_2O}}{c_{CCl_4}}$
0.000 322	0.027 45	0.011 7
0.000 503	0.042 9	0.011 7
0.000 763	0.065 4	0.011 7
0.001 15	0.101 0	0.011 4
0.001 34	0.119 6	0.011 2

式(7-27)称为Nernst分配定律,它是简单萃取的理论依据。设溶质B与溶剂C完全互溶,加入萃取剂A,A与C完全不溶,实际上是部分互溶,溶质B与萃取剂A完全互溶,当溶质在两液层中浓度不大时,遵守式(7-27)。由此可计算简单萃取的效果。设原始溶液C的体积为V_1,含溶质B为Y_0(mol),加入萃取剂A的体积为V_2,萃取达平衡时,萃取剂A中含溶质Y(mol)。一次萃取后,原溶液中剩余溶质B的分数为F_1,则

$$F_1 = \frac{Y_0 - Y}{Y_0} \tag{7-28}$$

根据式(7-27),则有

$$K_c = \frac{Y_0 - Y}{V_1} \Big/ \frac{Y}{V_2} \tag{7-29}$$

将式(7-29)代入式(7-28),得到

$$F_1 = \frac{K_c V_1}{V_2 + K_c V_1} \tag{7-30}$$

若知道K_c、V_1、V_2,即可求得一次萃取后,原溶液中剩余溶质的物质的量$Y_0 F_1$(mol)。若是n次萃取,每次均用V_2体积的萃取剂,则有

$$F_n = \left(\frac{K_c V_1}{V_2 + K_c V_1}\right)^n \tag{7-31}$$

原溶液中剩余溶质B的物质的量为$Y_0 F_n$(mol)。

2. 连续多级萃取

当溶质在两液层中的浓度较大时,分配定律已不适用。这时利用三组分液-液平衡相图最为方便。下面举例说明。石油中含大量的烷烃,经铂重整后得到的重整油,内含芳烃($C_6 \sim C_8$)约30%,烷烃($C_6 \sim C_9$)约70%。芳烃和烷烃常形成恒沸物,用普通蒸馏的方法无法分离。近年来找到了一些选择性好、萃取效率高的溶剂如二甘醇、三甘醇、环丁砜、二甲亚砜等,因而在芳香烃生产中大都采用萃取法。为简便起见,以含量较多的庚烷代表烷烃,以苯代表芳烃,以二甘醇作为萃取剂,用苯-二甘醇-正庚烷体系的相图7-52来说明工业上的连续多级萃取过程。

工业上的萃取过程在萃取塔中进行。如图7-53所示,芳烃与烷烃的混合物由塔靠下部引入,萃取剂二甘醇则从顶部附近送入,在下降时与上升的液相充分混合,芳烃就不断溶解在二甘醇中,由塔底作为萃取液排出。脱除了芳烃的烷烃则作为萃余液从塔顶溢出。这里进行的是一个连续过程,实际上是一个多级萃取。这个多级萃取过程可用相图7-52表示。设有一个原始组成为F的料液,加入二甘醇后总组成点沿FB线移动,因为在这条线上苯与正庚烷的比例不变。若二甘醇的加入量越多,则总组成点越接近B。当总组成为O_2点时,二甘醇与料液的数量

比按杠杆规则为$\frac{\overline{O_2F}}{\overline{O_2B}}$。这时体系分为两相：$x_2$ 与 y_2。y_2 中苯的含量比原料液F中为少。上升的 y_2 遇到由塔上部流下来的二甘醇时，其总组成沿 y_2B线改变，设至 O_1 点。相遇的液体互相混合达到平衡后又分为新的两相：x_1 与 y_1。y_1 中苯的含量又减少了。y_1 继续上升，又遇到由塔上部流下来的二甘醇，反复多次，则萃余相(上升的正庚烷层)逐渐趋于 y，即变成基本不含苯的正庚烷层，因而实现分离。

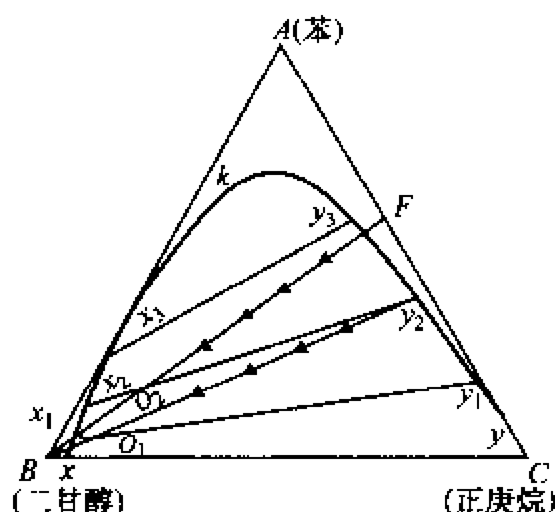


图 7-52　苯-二甘醇-正庚烷物系相图及萃取过程系统图

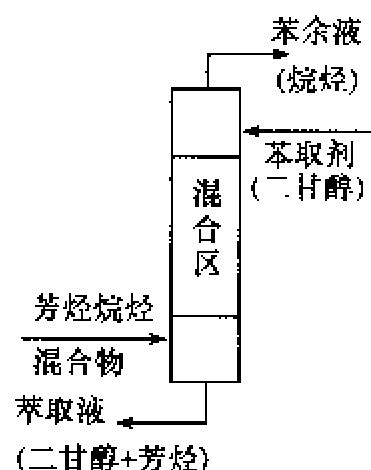


图 7-53　萃取塔中萃取过程示意图

7.8.3　三组分固-液平衡体系

属于此类体系很多，现只讨论两个固体盐与水体系，且两种盐有一共同离子。例如，NH_4Cl-NH_4NO_3-H_2O；KNO_3-$NaNO_3$-H_2O。

7.8.3.1　两个固体与一个液体的简单水盐体系

固态是组分A和B，液体(水)是组分C，相图的形式如图7-54所示。图中 D 点表示体系中不存在B时，A在C中的溶解度；F 点表示体系中不存在A时，B在C中的溶解度。由于B的加入，A在C中的溶解度沿 DE 曲线变化。同样，由于A的加入，B在C中的溶解度沿 FE 曲线变化。E 点代表A和B在C中都饱和的溶液的组成。在 $CDEFC$ 区内为单相未饱和溶液。在 ADE 区内，例如 M 点代表两相平衡共存，一相为纯固相A，另一相为饱和溶液(对A饱和，对B不饱和)N。在 BFE 区内。例如 O 点代表两相平衡共存，一相为纯固相B，另一相为饱和溶液(对B饱和，对A不饱和)P。在三

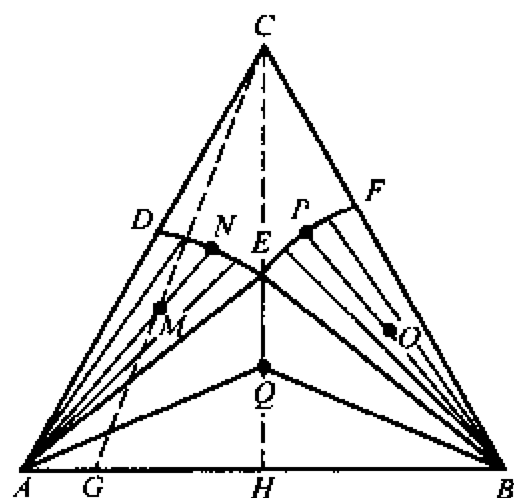


图 7-54　三组分体系(A和B是固体，C是液体)的相图

角形 ABE 内，例如 Q 点代表三相平衡共存，纯固相 A，纯固相 B 和对 A 和 B 都饱和的溶液 E。这类相图对于结晶过程特别有用，可以求算用来分离 A 和 B 混合物所需溶剂 C 的量。

此外还可用此相图来讨论有关盐类的纯化问题。例如若有固态 A 和 B 的混合物，组成为图 7 - 54 中的 G 点，欲使 A 分离出来，可加入水使物系点沿 GC 线移动，当物系点进 ADE 区后，固态 B 全部溶解，余下固态纯 A 与饱和溶液两相平衡共存。过滤即能分离出纯固态 A。根据杠杆规则，加水使物系点进 ADE 区域后，物系点愈接近 AE 线，则所得到的纯固体 A 的量愈多。若原始物系点在 CH 线以右，只能得到纯固态 B。同理，若物系点在 CH 线以左，只能得到纯固态 A。此时要想得到纯固态 B，必须在加水过程中使物系点位置移到 CH 线以右。要改变物系点的位置，除了稀释、蒸发之外，还可以加入一种盐或含盐的溶液，以改变物系点的位置。

除了上述的用稀释的方法，根据相图达到分离盐类的方法外，还可利用不同温度下的相图，逐步进行循环以达到分离的目的。现以 $NaNO_3$-KNO_3-H_2O 相图为例说明之。相图 7 - 55 中的 $CMADBL$ 是 25℃ 时的相图，$CM''AD''BL''$ 是 100℃ 时相图。可分为两种情况来讨论：

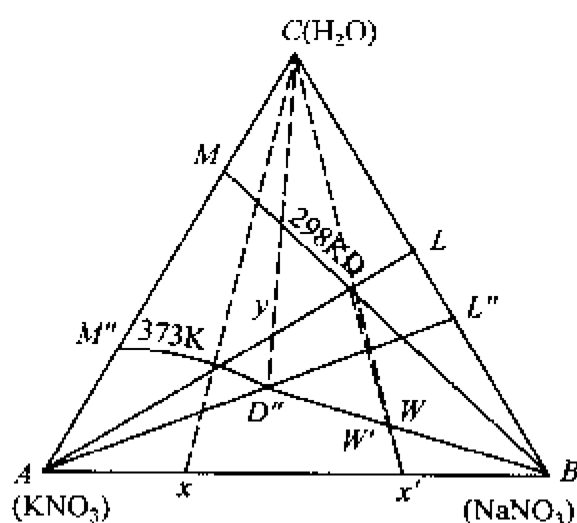


图 7 - 55 KNO_3-$NaNO_3$-H_2O 的相图

(1) 体系中含 KNO_3 较多的情况：设图中 x 点的组成是 75% 的 KNO_3 和 25% 的 $NaNO_3$，在 25℃ 时加水使之溶解，物系点沿 xC 线向 C 点移动。加入足够量的水后，使物系点进入 $M''D''$ 线以上的 MDA 区。此时 $NaNO_3$ 全部溶解，剩余的固体是 KNO_3，但其中可能混有不溶性杂质如泥砂等。这时加热到 100℃，在该温度时，物系点位于液相区，在高温下滤去杂质。再把滤液冷却到 25℃，即有 KNO_3 的晶体析出。

(2) 体系中含 KNO_3 较少的情况：设图中的 x' 点的组成为 30% KNO_3 和 70% $NaNO_3$。加水不能使 KNO_3 晶体析出，但可以设法先去掉一些 $NaNO_3$，以获得含钾较丰富的溶液。其方法是，加水并升温至 100℃，使物系点恰进入该温度的 $NaNO_3$ 结晶区（$L''D''B$ 区），在图中用 W 点表示（实际上 W 点应稍高于 $D''B$ 线），此时 KNO_3 全部溶解，剩余的固体为 $NaNO_3$。在 100℃ 时滤去 $NaNO_3$，得到组分为 D'' 的溶液，其中含 KNO_3 较原来的多。但在冷却后，因 D'' 是 25℃ 的三相区，仍得不到纯 KNO_3，故需再加水使物系点进入 25℃ 的 KNO_3 结晶区，设为 y 点（实际上 y 点应稍高于 AD 线），然后再冷却到 25℃ 就有 KNO_3 析出，所余母液的组成为 D。经上述两个步骤，初步分离了一部分 KNO_3 和 $NaNO_3$，剩下的母液可以再循环使用。用母液 D 来溶解原料（即 30% KNO_3 和 70% $NaNO_3$ 的混合物）使物系点移

到 W' 点,然后再加热到 100℃以除去固态 $NaNO_3$,此时溶液的浓度为 D''。以后的操作与上述相同。这就构成一个沿 $WD''YDW'D''$ 的循环,每循环一次就用掉一些原料,得到固体 KNO_3 和固体 $NaNO_3$ 以及浓度为 D 的母液。

在上述的循环操作中,实际上少量的其他可溶性杂质可能聚积在母液里,故循环到一定程度,必须对母液加以处理。

7.8.3.2 有复盐形成的体系

A、B 两种盐类能化合成复盐(A_mB_n),在图 7-56 中,用 D 来表示,FG 线为复盐在水溶液中的溶解度曲线,GH 线为 B 在水溶液中的溶解度曲线。F 和 G 点是三相点。F 点是固态 A、固态复盐 A_mB_n 和饱和水溶液三相平衡共存。G 点是纯固态 B、固态复盐 A_mB_n 和饱和水溶液。AFD 区和 BGD 区是三相平衡区。$CEFGH$ 是不饱和溶液的单相区。如连结 CD,把△ABC 分成两半,每一半都相当于一个简单的如图 7-54 所示的相图。

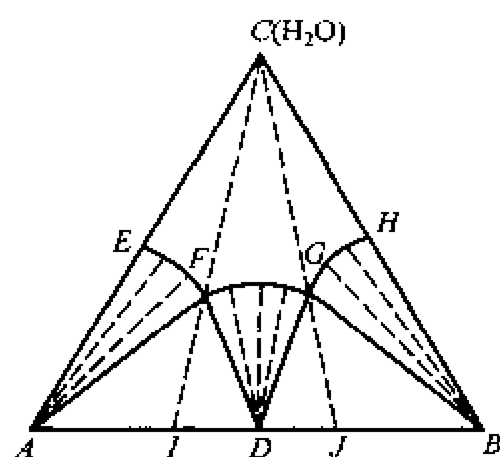


图 7-56 有复盐生成的体系

如果复盐的组成落在 IJ 之间,则当复盐加水后,物系点沿 DC 线上升,可得到稳定的复盐溶液。如果代表复盐组成的 D 点在 AI(或 JB)之间,则当复盐逐渐加水,在没有进入不饱和区以前,必将与 AF 线(或 GB)线相遇而发生分解。

相图属于这一类型的三组分体系有:NH_4NO_3-$AgNO_3$-H_2O 体系,所形成的复盐为($NH_4NO_3 \cdot AgNO_3$);Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O 体系,所形成的复盐为 $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$(又称为硫酸钾石)等。

7.8.3.3 有水合物生成的体系

若组分 A 能形成水合物,其相图如图 7-57 所示。图中的 D 点表示水合物的组成,E 点是水合物在纯水中的溶解度,EF 线是水合物在含有 B 的溶液中的溶解度曲线,F 是三相点。此时,溶液同时被 D 和 B 所饱和。在 DB 线以上,其图形与图 7-54 相似。在 DB 线以下的 ADB 区域内,三个固态 D、B、A 同时共存。属于这一类的体系有 Na_2SO_4-$NaCl$-H_2O(水合物为 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)等。

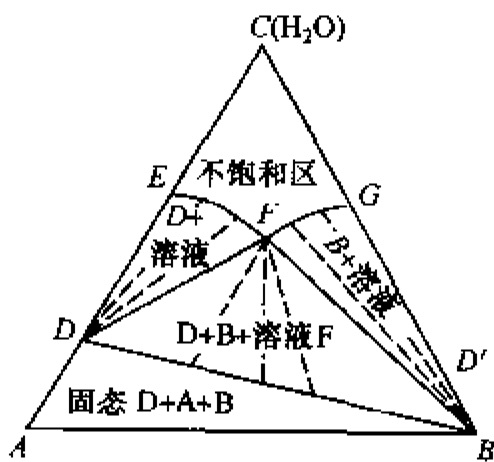


图 7-57 有水合物生成的体系

如果组分 B 也形成水合物,则 FGB 区的连结线在 GB 之间的某一点相交,假设是 D' 点,作 DD' 线。在 DD' 线以上的相图类似于图7-54。在 DD' 线以下,则得到四边形 $DD'BA$,该四边形可以用对角线 AD' 或 DB

分成两个三角形。究竟那一条对角线是稳定的，只有通过实验来确定。属于这类的体系有 $MgCl_2$-$CaCl_2$-H_2O(0℃)，所形成的水合物为 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$，$CaCl_2 \cdot 6H_2O$。

7.8.4 三组分固-固平衡体系

最后讨论与三液体体系相似的、在常温下三个组分均为固体的不互溶三固体体系。图 7-58 表示 Bi-Sn-Pb 体系的相图。图中(a)表示在 101 325Pa 下不同温度的等边三角形相图，(b)表示在 101 325Pa 下，以温度为纵坐标的三角棱柱体相图，这个棱柱体的三个垂直表面各代表一个二组分简单低共熔体系的相图。三组分低共熔点是四相平衡共存状态，三个纯固相(Bi、Sn、Pb)和熔化液，其条件自由度为零。三组分低共熔点可以看作等边三角形相图中间的三角形三相区随着温度的降低，到达低共熔温度时缩成一点。Bi-Sn-Pb 体系的低共熔点的温度为 96℃，低于这三种纯金属的各自熔点，在沸水中就能熔化，其低共熔混合物的组成为 53% Bi、15% Sn、32% Pb。冷却低共熔混合物的熔化液时，温度降至低共熔点(96℃)，这三种金属以纯固态同时析出，温度维持不变，直至所有熔化液都凝固成三种纯金属的固态混合物后，温度才能下降。

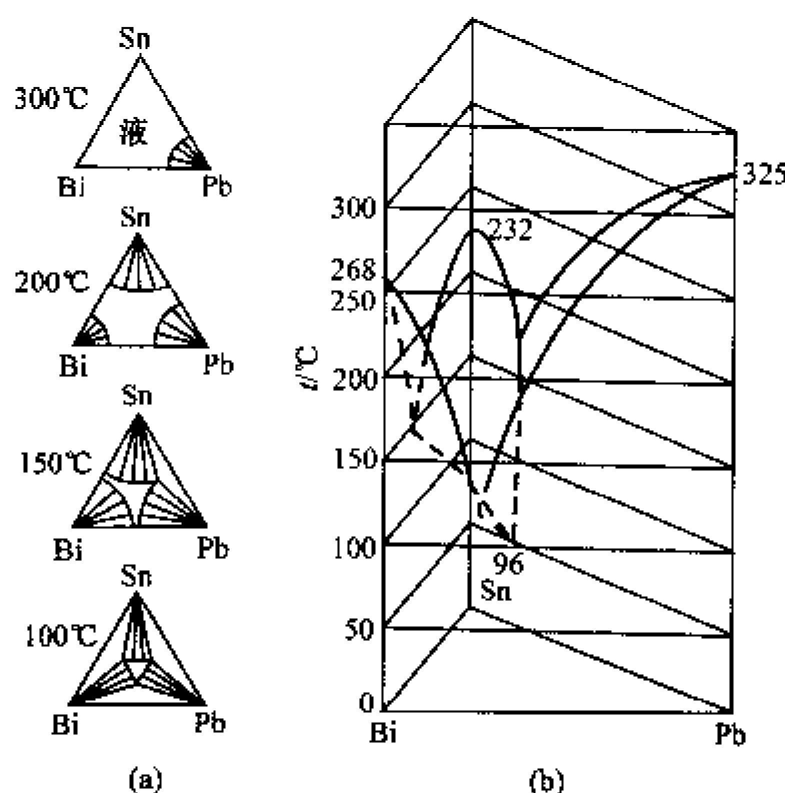


图 7-58 Bi-Sn-Pb 体系的相图

7.9 相平衡的统计力学

本节介绍如何用统计力学方法推导出相平衡条件，以及 Claperon-Clausius 方程式。

7.9.1　相平衡条件

设一复合体系由两个封闭的子体系(sub-system)A 和 B 组成。两个子体系可以是两个不同的相,每一相是多组分体系。子体系 A 占有恒定的体积 V_A,其中含有 j 组分的分子数为M_j'。子体系 B 占有恒定的体积($V-V_A$),其中含有 j 组分的分子数为($N-M_j'$)。设此两个子体系在温度为 T 的恒温浴中达到热平衡,两个子体系之间的界面是透热,但不透过任何物质的。设子体系 A 的正则配分函数为 Z_A',子体系 B 的正则配分函数为 Z_B',根据正则配分函数的析因子性质,复合体系的正则配分函数 Z'为

$$Z' = Z_A' \cdot Z_B' \tag{7-32}$$

现在用透热的、只允许 j 组分透过的壁代替原来的壁,作为两个子体系之间的界面,此时 M_j 可以是 $0,1,2,\cdots,N$。对应于这些 M_j 值,复合体系有($N+1$)种可能的分布类型。复合体系是 T、V、N 恒定的体系。对每一个指定 M_j 值,子体系也是恒温恒容封闭体系,其正则配分函数如下表所示。

分布类型	子体系 A		子体系 B		复合体系
	j 组分粒子数	正则配分函数	j 组分粒子数	正则配分函数	正则配分函数
$M_j=0$	0	$Z_{A(0)}$	N	$Z_{B(N)}$	$Z_{A(0)}\cdot Z_{B(N)}$
$M_j=1$	1	$Z_{A(1)}$	$N-1$	$Z_{B(N-1)}$	$Z_{A(1)}\cdot Z_{B(N-1)}$
$M_j=2$	2	$Z_{A(2)}$	$N-2$	$Z_{B(N-2)}$	$Z_{A(2)}\cdot Z_{B(N-2)}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
M_j	M_j	$Z_{A(M_j)}$	$N-N_j$	$Z_{B(N-M_j)}$	$Z_{A(M_j)}\cdot Z_{B(N-M_j)}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

当两个子体系达到平衡时,即两相达到平衡时,平衡分布就是最可几分布。在本书第 5 章中已讨论过,最可几分布时,体系的配分函数具有极大值,即平衡时的分布数 M_j一定使复合体系的配分函数 Z 具有极大值,也就是满足下列方程式

$$\left[\frac{\partial \ln(Z_{A(M_j)}\cdot Z_{B(N-M_j)})}{\partial M_j}\right]_{T,V,N} = 0 \tag{7-33}$$

或

$$\left(\frac{\partial \ln Z_{A(M_j)}}{\partial M_j}\right)_{T,V_A} + \left(\frac{\partial \ln Z_{B(N-M_j)}}{\partial M_j}\right)_{T,(V-V_A)} = 0 \tag{7-34}$$

因为
$$\mathrm{d}M_j = -\mathrm{d}(N-M_j)$$

所以式(7-34)可表示为

$$\left(\frac{\partial \ln Z_{A(M_j)}}{\partial M_j}\right)_{T,V_A}=\left[\frac{\partial \ln Z_{B(N-M_j)}}{\partial(N-M_j)}\right]_{T,(V-V_A)} \tag{7-35}$$

由于两个子体系的温度是相同的,式(7-35)可表示为

$$-kT\left(\frac{\partial \ln Z_{A(M_j)}}{\partial M_j}\right)_{T,V_A}=-kT\left[\frac{\partial \ln Z_{B(N-M_j)}}{\partial(N-M_j)}\right]_{T,(V-V_A)} \tag{7-36}$$

根据正则系综中分子化学势表达式,对应于式(7-36),得到

$$\mu_{j(A)}=\mu_{j(B)} \tag{7-37}$$

式(7-37)就是热力学中早已熟知的相平衡条件。同样还可以得到其他组分在两相中平衡时的条件。复合体系也可以是多相体系,用同样方法可以得到多相体系达平衡时,任一组分在各相中的化学势都是相同的。

7.9.2 Clapeyron-Clausius 方程式

设有一由同种近独立定域粒子组成的晶体(例如,原子晶体),放在一个体积恒定的容器中,保持温度 T 恒定。现在用系综统计力学方法,推导出气固两相平衡时气相分子数的表达式,进而得到饱和蒸气压的 Clapeyron-Clausius 方程式。

7.9.2.1 气固平衡时气相分子数的表达式

处理此问题可以用正则系综的方法,也可以用巨正则系综的方法。现介绍正则系综方法。

设晶体由 N 个近独立定域粒子组成,放在恒温 T、恒容 V 的容器中,并假设:

(1) 晶体在升华过程中,有 M 个晶体粒子进入气相,而晶体的体积变化很小,可以忽略不计。一个晶体粒子的配分函数为 $q_{(s)}$。

(2) 气相可视作理想气体,是近独立非定域粒子体系。一个气相分子的配分函数为 $q_{(g)}$。

(3) 晶体粒子和气相分子之间的相互作用可忽略不计,可视作两个彼此独立的子体系。

在升华过程中,M 虽是变数,但对指定的某一个 M 值,晶体加气相可当作恒温恒容封闭复合体系。复合体系的配分函数 Z_M 可表示为

$$Z_M=Z_{(g)}\cdot Z_{(s)}=\frac{q_{(g)}^M}{M!}\cdot q_{(s)}^{(N-M)} \tag{7-38}$$

当气固两相达平衡时,M 值一定使 Z_M 具有极大值,即满足下式

$$\left(\frac{\partial \ln Z_M}{\partial M}\right)_{T,V,N}=0 \tag{7-39}$$

将式(7-38)取对数,并应用 Stirling 公式,得

$$\ln Z_M = M\ln q_{(g)} - M\ln M + M + (N-M)\ln q_{(s)} \tag{7-40}$$

将式(7-40)代入式(7-39)得

$$\left(\frac{\partial \ln Z_M}{\partial M}\right)_{T,N,V} = \ln q_{(g)} - \ln M - \ln q_{(s)} = 0$$

$$\ln M = \ln q_{(g)} - \ln q_{(s)}$$

$$M = q_{(g)}/q_{(s)} \tag{7-41}$$

式(7-41)就是气固平衡时,气相中分子数的表达式。

从式(7-41)可看出,晶体与蒸气达相平衡时,蒸气相中分子数 M 是气体分子的配分函数与晶体原子的配分函数之比,即与晶体原子和气体分子的微观性质有关。

应该强调指出,式(7-41)中的配分函数必须取公共的能量零点才能作比较。我们在前面求算分子配分函数 $q_{(s)}$ 和 $q_{(g)}$ 时,都是以各自的基态为能量零点的。根据配分函数的定义,$q_{(s)}$ 和 $q_{(g)}$ 分别表示为

$$q_{(s)} = \sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j^{(s)}/kT) \tag{7-42}$$

$$q_{(g)} = \sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i^{(g)}/kT) \tag{7-43}$$

式中 $\varepsilon_j^{(s)}$ 是以晶体原子基态为能量零点时,晶体原子的第 j 能级的能量。$\varepsilon_i^{(g)}$ 是以气体分子基态为能量零点时,气体分子的第 i 能级的能量。若选取任一能值作为公共的能量零点,一个晶体原子的配分函数为 $q_{0(s)}$,一个气体分子的配分函数为 $q_{0(g)}$,则式(7-41)应表示为

$$M = q_{0(g)}/q_{0(s)} \tag{7-44}$$

设晶体原子从基态到公共能量零点的零点能为 $\varepsilon_0^{(s)}$,气体分子从基态到公共能量零点的零点能为 $\varepsilon_0^{(g)}$。选取公共能量零点后,晶体原子的第 j 能级的能量为 $(\varepsilon_j^{(s)} + \varepsilon_0^{(s)})$;气体分子的第 i 能级的能量为$(\varepsilon_i^{(g)} + \varepsilon_0^{(g)})$。因此,相应的配分函数为

$$\begin{aligned} q_{0(s)} &= \sum_j g_j \exp[-(\varepsilon_j^{(s)} + \varepsilon_0^{(s)})/kT] \\ &= \exp(-\varepsilon_0^{(s)}/kT) \sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j^{(s)}/kT) \\ &= q_{(s)} \exp(-\varepsilon_0^{(s)}/kT) \end{aligned} \tag{7-45}$$

$$\begin{aligned} q_{0(g)} &= \sum_i g_i \exp[-(\varepsilon_i^{(g)} + \varepsilon_0^{(g)})/kT] \\ &= q_{(g)} \exp(-\varepsilon_0^{(g)}/kT) \end{aligned} \tag{7-46}$$

将式(7-45)和(7-46)代入式(7-44)得

$$
\begin{aligned}
M &= \frac{q_{(g)}}{q_{(s)}} \exp[-(\varepsilon_0^{(g)} - \varepsilon_0^{(s)})/kT] \\
&= \frac{q_{(g)}}{q_{(s)}} \exp(-\Delta\varepsilon_0/kT) \\
&= \frac{q_{(g)}}{q_{(s)}} \exp(-L\Delta\varepsilon_0/RT) \\
&= \frac{q_{(g)}}{q_{(s)}} \exp(-\Delta H/RT)
\end{aligned}
\tag{7-47}
$$

式中 $\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_0^{(g)} - \varepsilon_0^{(s)}$,是基态的晶体原子变为基态的气体分子时的能量变化,称为晶体原子的升华热,$\Delta H = L\Delta\varepsilon_0$ 称为晶体的摩尔升华热。

7.9.2.2 Clapeyron-Clausius 方程式

在热力学中已推导出,当气液或气固两相平衡时,饱和蒸气压 p 与温度 T 之间的关系遵守 Clapeyron-Clausius 方程式

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + B \tag{7-48}$$

现在用统计力学方法推导这个方程式。蒸气可当作理想气体,理想气体状态方程式为

$$p = MkT/V_{(g)} \tag{7-49}$$

将式(7-47)代入(7-49)得

$$p = \frac{kT}{V_{(g)}} \cdot \frac{q_{(g)}}{q_{(s)}} \exp(-\Delta H/RT)$$

$$\ln p = \ln\left(\frac{kT}{V_{(g)}} \cdot \frac{q_{(g)}}{q_{(s)}}\right) - \frac{\Delta H}{RT} \tag{7-50}$$

这就得到与式(7-48)相同的结果,并给出常数 B 的物理意义

$$
\begin{aligned}
B &= \ln\left(\frac{kT}{V_{(g)}} \cdot \frac{q_{(g)}}{q_{(g)}}\right) = \ln\left(\frac{kT}{V_{(g)}} \cdot \frac{q'_{(g)} \cdot V_{(g)}}{q_{(g)}}\right) \\
&= \ln \frac{kTq'_{(g)}}{q_{(s)}}
\end{aligned}
\tag{7-51}
$$

式中 $q'_{(g)}$ 是一个气相分子除体积因子以外的全配分函数。由此式可知,常数 B 与分子的微观性质有关。若能从分子结构数据计算出配分函数 $q_{(s)}$ 和 $q'_{(g)}$,则在一定温度下就能计算出常数 B。从实验上可测得摩尔升华热 ΔH,利用式(7-50)就能计算出某一温度的饱和蒸气压。与实验测得的饱和蒸气压值作比较,可以帮助我们判断确定的分子结构是否正确。

习　题

7-1　试说明下列平衡体系的自由度为若干?

(1) 25℃,101 325Pa 下,NaCl(固)与其水溶液平衡共存;

(2) I_2(固)与 I_2(气)呈平衡;

(3) 开始时用任意量的 HCl(气)和 NH_3(气)组成的体系中,反应 HCl(气) + NH_3(气)══ NH_4Cl(固)达到平衡。　〔答案:(1) $f=0$; (2) $f=1$; (3) $f=2$〕

7-2　在水、苯、苯甲酸体系中,若任意指定下列事项,体系中最多可有几相? (1)定温;(2) 定温,定水中苯甲酸浓度;(3)定温、定压、定苯中苯甲酸浓度。　〔答案:(1) 4;(2) 3;(3) 2〕

7-3　试求下述体系的自由度,如 $f\neq0$,则指出变量是什么。

(1) 101 325Pa 下水与水蒸气成平衡;

(2) 水与水蒸气成平衡;

(3) 101 325Pa 下,I_2 在水中和在 CCl_4 中分配已达平衡,无 I_2(固)存在;

(4) NH_3(气)、H_2(气)、N_2(气)已达平衡;

(5) 101 325Pa 下,NaOH 水溶液与 H_3PO_4 水溶液混合后;

(6) 101 325Pa 下,H_2SO_4 水溶液与 $H_2SO_4\cdot2H_2O$(固)已达平衡。

〔答案:(1) 0;(2) 1;(3) 2;(4) 3;(5) 3;(6) 1〕

7-4　液态砷的饱和蒸气压与温度的关系为

$$\lg(p/133.322\text{Pa}) = -\frac{2\,460\text{K}}{T} + 6.69$$

固态砷的饱和蒸气压与温度的关系为

$$\lg(p/133.322\text{Pa}) = -\frac{6\,947\text{K}}{T} + 10.8$$

试求砷的三相点的温度和压力。　〔答案:818℃,3.65MPa〕

7-5　2,2-二甲基丁醇的饱和蒸气压与温度的关系式为

$$\lg(p/133.32\text{Pa}) = -\frac{4\,849.3\text{K}}{T} - 14.701\lg(T/\text{K}) + 53.1187$$

(1) 求摩尔气化热 $\Delta_{vap}H_m$ 与温度 T 的关系式。

(2) 计算 25℃时的摩尔气化热。

〔答案:(1)$\Delta_{vap}H_m = 92\,850.25 - 122.22T(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$;(2) $\Delta_{vap}H_m = 56\,410.36\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

7-6　固态苯的饱和蒸气压与温度的关系为

$$\lg p/\text{Pa} = 11.971 - 2\,310\text{K}/T$$

液态苯的饱和蒸气压与温度的关系为

$$\lg p/\text{Pa} = 10.087 - 1\,784\text{K}/T$$

试计算苯的三相点的温度和压力,三相点的熔化热和熵。

〔答案:279.2K;4 977Pa;10.07KJ·mol^{-1};36.07J·K^{-1}·mol^{-1}〕

7-7　25℃时水的饱和蒸气压为 3 167.7Pa。将 0.36g 水置于 25℃的抽空容器中,若容器的体积为(1) 10L,(2) 20L,则平衡时容器中存在着那些相,每相中水的质量为多少?

〔答案:(1)液相 0.13g,气相 0.23g;(2)气相 0.36g〕

7-8 25℃时水的饱和蒸气压为3 167.7Pa。计算25～100℃范围内水的平均摩尔气化热。

〔答案：$\Delta_{vap}H_m = 42\ 736.63 J \cdot mol^{-1}$〕

7-9 Hg在其正常熔点-38.9℃时的熔化热为$11.8 J \cdot g^{-1}$。Hg(s)和Hg(l)在-38.9℃、101 325Pa下的密度分别为14.93和$13.69 g \cdot cm^{-3}$。求Hg在$101.325\times10^5 Pa$及$810.6\times10^5 Pa$下的熔点。〔答案：234.77K；238.45K〕

7-10 在单组分两相平衡的$p \sim T$曲线上，摩尔相变热λ(潜热)与温度的关系为

$$\frac{d\lambda}{dT} = \Delta C_{p,m} + \frac{\lambda}{T} - \lambda\left(\frac{\partial \ln \Delta V_m}{\partial T}\right)_p$$

上式称为Planck方程，式中$\lambda = \Delta H_m$，试从

$$d\lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_T dp$$

导出Planck方程。

7-11 正交硫转变为单斜硫的$\Delta H_m = 292.88 J \cdot mol^{-1}$。在101 325Pa和115℃下，正交硫与单斜硫平衡共存。试问这两种硫，何种的密度较大？〔答案：正交硫〕

7-12 液体A和液体B形成理想溶液。含40%A(摩尔百分数)的混合蒸气被密封在带活塞的圆筒内。在恒定温度T下慢慢压缩上述混合蒸气。已知温度T时两液体的饱和蒸气压p_A^*和p_B^*分别为$0.4\times101\ 325Pa$和$1.2\times101\ 325Pa$。(1)计算刚出现液体凝结时的总压p和此液体的组成x_A^l；(2)计算正常沸点为T的溶液的组成x_A。

〔答案：(1)$p = 0.67\times101\ 325Pa$，$x_A^l = 0.67$；(2)$x_A = 0.25$〕

7-13 在60℃时液体A和液体B的饱和蒸气压分别为4.0×10^4Pa和8.0×10^4Pa。两者能形成稳定的化合物AB，其60℃时的饱和蒸气压为101.3×10^5Pa。计算在60℃时含1mol A和4mol B的液体体系的蒸气压和蒸气组成。〔答案：$p = 63.3\times10^3Pa$，$x_B^g = 0.947$，$x_{AB}^g = 0.053$〕

7-14 由A和B组成的某一非理想混合物的正常沸点为60℃。此混合物中的A和B的活度系数γ(以纯液体为标准态)分别为1.3和1.6。A的活度为0.60，60℃时的饱和蒸气压p_A^*为5.33×10^4Pa。试计算(1)与此混合物在60℃时成平衡的蒸气中A的摩尔分数；(2)60℃时，纯液体B的饱和蒸气压p_B^*。〔答案：(1) $x_A = 0.316$；(2)$p_B^* = 8.05\times10^4Pa$〕

7-15 在20℃及101 325Pa下有空气自一种油中通过，已知油的相对分子质量约120，其沸点为200℃。试估算$1m^3$的空气最多能带出多少油？

7-16 试用Duhem-Margules公式证明

(1) 在$p \sim x \sim y$图中，极大点处有$x_B^l = x_B^g$。

(2) 若B为易挥发组分，则$x_B^g > x_B^l$。

7-17 在101 325Pa下蒸馏时，乙醇-醋酸乙酯体系有下列数据(见下页表)。(1)根据下列数据画出此体系的沸点-组成图；(2)将$x_{C_2H_5OH} = 0.80$的液态混合物蒸馏时，最初馏出物的组成将为若干？(3)蒸馏到液态混合物沸点为75.1℃时，整个馏出物的组成约为若干？(4)蒸馏到最后一滴时，液态混合物的组成为何？(5)如果此液态混合物是在一带有活塞的密闭容器中平衡蒸发到最后一滴时，液态混合物的组成为何？(6)将$x_{C_2H_5OH} = 0.80$的液态混合物完全分馏，能得到什么产物？

$x_{C_2H_5OH}$	$y_{C_2H_5OH}$	t/℃	$x_{C_2H_5OH}$	$y_{C_2H_5OH}$	t/℃
0	0	77.15	0.563	0.507	72.0
0.025	0.070	76.7	0.710	0.600	72.8
0.100	0.164	75.0	0.833	0.735	74.2
0.240	0.295	72.6	0.942	0.880	76.4
0.360	0.398	71.8	0.982	0.965	77.7
0.462	0.462	71.6	1.00	1.00	78.3

x 为液相组成，y 为气相组成。

〔答案：(2) $y_{C_2H_5OH}=0.69$；(3) $x_{C_2H_5OH}\approx0.74$；(4)纯 C_2H_5OH；(5) $x_{C_2H_5OH}=0.88$；(6)最低恒沸混合物和纯 C_2H_5OH〕

7-18　由 A、B 组成的液态混合物，已知 $p_A^*>p_B^*$，p_A 对 Raoult 定律有很大负偏差，在 100℃，0.5×101 325Pa，$x_B=0.6$ 时，物系点与相点重合，请画出 $p-x$ 图及 $T-x$ 图，并回答下列问题：

(1) 恒沸物的组成。(2)外压为 0.5×101 325Pa 时精馏，在塔顶可得到什么产物？当 $x_B=0.4$ 的液态混合物在某温度下气-液两相平衡时，试比较 x_B，x_B^g 和 x_B^l 的大小，并说明所得大小关系对 $0<x_B<1$ 是否成立，为什么？(3)将 0.5mol $x_B=0.8$ 的液态混合物，放入 10L 抽空的容器中，加热至 80℃时气液平衡，气体的压力为 0.5×101 325Pa，经分析测得 $x_A^l=0.25$，求气相的 n^g 及 x_B^g(溶液的体积可忽略不计)。

7-19　在 101 325Pa 下，HNO_3-H_2O 体系的组成(摩尔分数)为

t/℃	100	110	120	122	120	115	110	100	85.5
$x_{HNO_3}^l$	0.00	0.11	0.27	0.38	0.45	0.52	0.60	0.75	1.00
$y_{HNO_3}^g$	0.00	0.01	0.17	0.38	0.70	0.90	0.96	0.98	1.00

(1) 画出此体系的沸点-组成图；(2)将 3mol HNO_3 和 2mol H_2O 的混合气体冷却到 114℃，互相平衡的两相组成为何？互比量为若干？(3)将 3mol HNO_3 和 2mol H_2O 的混合物蒸馏，待液态混合物沸点升高了 4℃时，整个馏出物的组成为若干？(4)将(3)中所给混合物进行完全蒸馏，能得何物？

〔答案：(2) $n^g/n^l=0.23$；(3)0.93〕

7-20　在 60℃时，部分互溶的苯酚-水双液系的水相含 16.8wt%苯酚，苯酚相含水 44.9wt%，如果此双液系含 90g 水和 60g 苯酚。(1)试求各相的质量；(2)在 60℃，在 100g 含 80wt%苯酚的双液系中需要加入多少克水，才能使溶液变浑浊？

〔答案：(1) $w_{水相}=59.14g$，$w_{酚相}=90.86g$；(2) $w_{水}=45.19g$〕

7-21　为了从含非挥发性杂质的体系中提纯甲苯($C_6H_5CH_3$)，在 0.849×101 325Pa 下，用水蒸气蒸馏。已知在此压力下水-甲苯体系的共沸点为 80℃，80℃时水的饱和蒸气压为 0.467×101 325Pa。试求：(1)蒸气中甲苯的含量(摩尔分数)；(2)蒸出 100kg 甲苯需消耗水蒸气多少 kg？

〔答案：(1) $y_{甲苯}=0.450$；(2) $w_{水}=23.9kg$〕

7-22　水和一有机液体形成完全不互溶体系。此体系在 0.966×101 325Pa 下于 90℃沸

腾，蒸馏液中含该有机物70%（质量百分数）。已知在90℃时水的饱和蒸气压为$0.692\times101\ 325$Pa，试求：(1)90℃时该有机液体的蒸气压；(2)该有机物的相对分子质量。

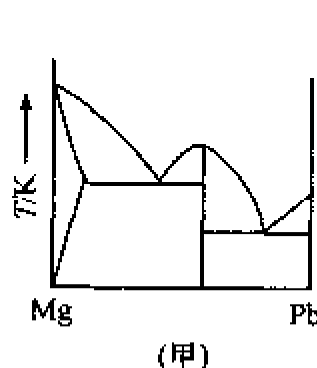
〔答案：(1)$p=0.274\times101\ 325$Pa；(2)$M_r=106$〕

7-23 苯(A)和二苯基甲醇(B)的正常熔点分别为6℃和65℃。两种纯固态物质不互溶，低共熔点为1℃，低共熔液中含20mol%的B，能形成不稳定的固态化合物AB_2，在30℃下分解。根据上述数据，画出苯-二苯基甲醇的熔点-组成图，并指出图中各部分存在的平衡相。画出含10mol%B和67mol%B的溶液的步冷曲线。

7-24 Na和K的正常熔点分别为98℃和65℃，两者能形成不稳定的固态化合物NaK，在10℃下分解成纯固态Na和含60mol%K的熔化液。低共熔点为-5℃，低共熔溶液中含75mol%K。根据上述数据，画出Na-K体系的熔点-组成图，并指出图中各部分存在的平衡相。画出含40mol%K，55mol%K熔化液的步冷曲线。

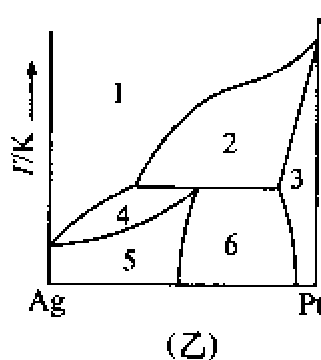
7-25 金属A和B形成化合物AB_3和A_2B_3。固态A、B、AB_3和A_2B_3彼此不互溶，但在液态下能完全互溶。A和B的正常熔点分别为600℃和1100℃。化合物A_2B_3的同成分熔点为900℃，与A形成的低共熔点为450℃。化合物AB_3在800℃下分解成化合物A_2B_3和熔化液，与B形成的低共熔点为650℃。根据上述数据，画出A-B体系的熔点-组成相图，并指出图中各部分存在的平衡相。画出含90mol%A和30mol%A的熔化液的步冷曲线。

7-26 指出下列二组分凝聚体系相图中各部分中的相及自由度数。并在(丙)图上画出从1、2点冷却的步冷曲线。



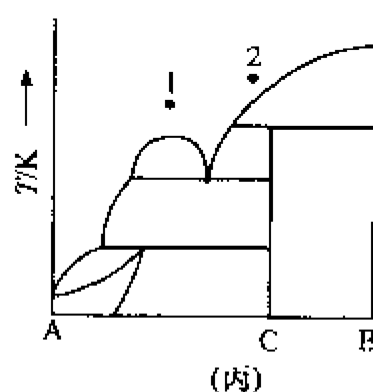
(甲)

Mg-Pb 的相图



(乙)

Mg-Pt 的相图



(丙)

A-B二组分体系相图

7-27 在25℃时，H_2S在H_2O和C_6H_6之间的分配系数$K_c=[H_2S]_{H_2O}/[H_2S]_{C_6H_6}=0.167$。试计算在25℃时，从1L $0.1mol\cdot L^{-1}$ H_2S水溶液中用C_6H_6一次萃取出90% H_2S的最小体积。若分三次每次用等体积C_6H_6萃取出90% H_2S，总共需用多少体积的苯？〔答案：1.503L；0.58L〕

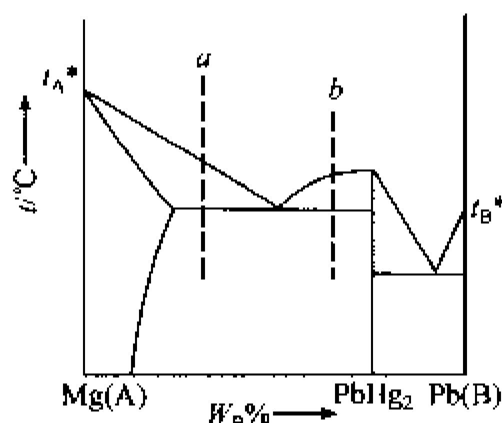
7-28 $HgCl_2$在H_2O与C_6H_6之间的分配系数$K_c=12$，若分两次，每次用200cm³的H_2O，则从600cm³苯中含0.2g $HgCl_2$的苯溶液中，最多能萃取出多少g $HgCl_2$？ 〔答案：1.92g〕

7-29 某高原地区大气压只有61.33kPa，如将下列四种物质在该地区加热，问哪种物质将直接升华？

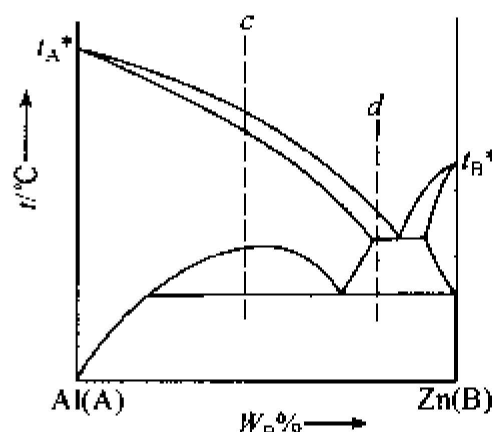
〔答案：氩〕

物	质	汞	苯	氯苯	氩
三相点	T/K	234.28	278.62	550.2	93.0
	p/Pa	1.69×10^{-4}	4813	5.73×10^4	6.87×10^4

7-30　图(1)为 Mg(A)-Pb(B),图(2)为 Al(A)-Zn(B)体系的相图:(1)标示图中各相态;(2)指出相图中各水平线上的物系点是几相平衡?哪几个相?(3)描绘物系点 a、b、c、d 的步冷曲线,指出步冷曲线上转折点处的相态变化(t_A^*、t_B^* 为相应物质的熔点)。

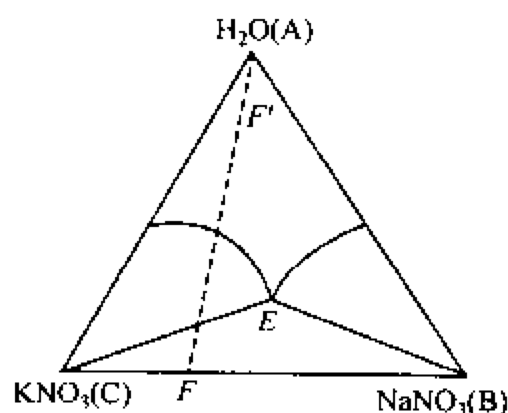


图(1)

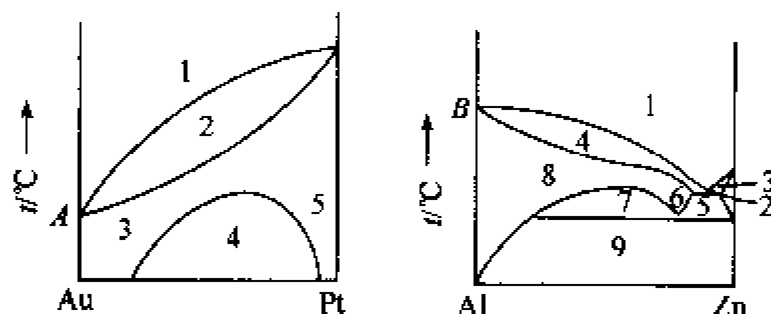


图(2)

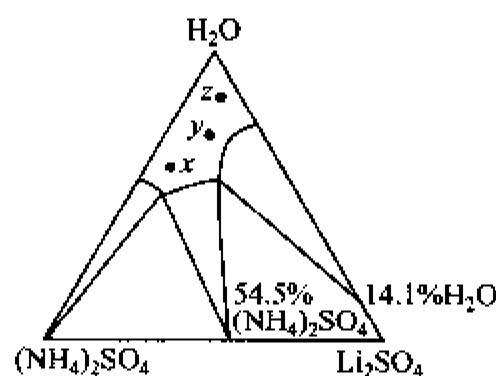
7-31　H_2O(A)-$NaNO_3$(B)-KNO_3(C)物系的溶解度图如右图所示。(1)指出图中各区域的相态,指出物系点 E 是几相平衡?哪几个相?(2)今有一混合盐,其组成如 F 点所示,试问用加水溶解的方法能得到哪种纯净的固态盐?若物系点原在 F',蒸发后能得到哪种固体盐?(提示:按相似三角形定理,在 AF 线上每一点 C 与 B 的比量相同。)



7-32　以下示出 Au-Pt 及 Al-Zn 体系的温度-组成图。左图 A 点所对应的温度是 Au 的熔点;右图 B 点所对应的温度是 Al 的熔点。试指出两个相图中各区域的相态及自由度。



7-33　下图是 298K 时,$(NH_4)_2SO_4$-Li_2SO_4-H_2O 三组分体系的相图。指出各区域的相态。若将组成相当于 x、y、z 点所代表的体系在 298K 时分别恒温蒸发,则最先析出何种晶体?



参考文献

蔡文娟. 1993. 丰富并深化相平衡图的热力学内涵. 大学化学, 8(3): 15

褚德莹. 1981. 水的三相点与国际实用温标 IPTS-68. 化学通报, 11: 700

崔志娱, 李竞庆. 1988. 杜亥姆定理及其应用——确定平衡物系的独立变量数. 化学通报, 5: 44

傅玉普. 1985. 物化教学中一个值得商榷的问题. 教材通讯, 6: 21

高执棣. 1991. 渗透平衡的三种效应及渗透压概念. 大学化学, 6(4): 17

高执棣. 1991. 相变及化学反应体系的热容. 物理化学教学文集(二), 北京: 高等教育出版社, p. 102

高自立, 孙思修, 沈静兰. 1991. 溶剂萃取化学. 北京: 科学出版社

巩育军, 薛元英. 1996. 相平衡体系的通用关系式及其应用. 大学化学, 11(6): 54

侯建武, 徐洁. 1985. 从条件自由度数求算多相平衡体系的(最大)相数. 教材通讯, 4: 22

胡红旗, 陈鸣才等. 1997. 超临界 CO_2 流体的性质及其在高分子科学中的应用。化学通报, 12: 20

邝生鲁, 蒋子铎, 贡长生. 1985. 低温固液相变贮能. 化学通报, 6: 35

李文超, 周国治. 1991. 利用二元相图计算物质的熔化潜热. 物理化学教学文集(二), 北京: 高等教育出版社 p. 129

廖兴树. 1986. 谈谈相律中的组分数. 化学通报, 10: 47

刘叔仪. 1981. 热力学 n 维相平衡图的分割原理(镶加原理). 科学探索, 1: 1

刘艳, 刘大壮, 曾涛. 1997. 超临界化学反应的研究进展. 化学通报, 6: 1

刘振海. 1981. 关于热分析术语及其科学定义. 化学通报, 4: 43

潘锟. 1987. 关于相律中 R' 含义的意见. 教材通讯, 2: 44

王文亮. 1981. 物理化学教育中的两个具体问题. 化学教育(增刊), 60

伍法岳. 1981. 相变与临界现象(1)-临界现象引论. 物理学进展, 1: 100

熊亚. 1987. 对"物化教学中一个值得商榷的问题"一文的补充. 教材通讯, 1: 35

徐光宪主编. 1995. 稀土(上)第七、八章, 北京: 冶金工业出版社

叶于浦, 顾菡珍, 郑朝贵等. 1997. 无机物相平衡(无机化学丛书第十四卷). 北京: 科学出版社

殷福珊. 1988. 反应体系中独立变量问题. 化学通报, 8: 46

印永嘉, 袁云龙. 1989. 关于相律中自由度的概念. 大学化学, 1: 39

余世鑫. 1988. 是三相平衡线还是三相结线. 大学化学, 2: 52

张云龙. 1987. 相图的计算方法与展望. 化学通报, 11: 42

赵慕愚, 康鸿业, 徐宝琨, 傅创钟. 1987. 恒压相图中对应关系定理的应用. 化学通讯, 4: 1

赵慕愚, 宋利珠. 2004. 相图的边界理论及其应用——相区及其边界构成相图的规律. 北京: 科学出版社

赵慕愚, 肖良质. 1984. 相图中的对应关系定理及其与相律的关系. 化学通报, 10: 16

赵慕愚. 1981. 相图中紧邻相区及其边界的对应关系 Ⅱ. 高等学校化学学报, 2: 201

赵慕愚. 1982. 对应关系定理及其推论在温度, 压强, 组成均可独立变化的多元相图中的应用. 中国科学(B辑), 6: 540

赵慕愚. 1981. 相律中独立组元数的确定. 化学教育, 5: 1

赵慕愚. 1981. 相图中紧邻相区及其共同相边界的对应关系, 硅酸盐学报, 1: 31

赵慕愚. 1986. 相图中有关紧邻相区及其边界关系的若干基本概念. 物理化学教学文集, 北京: 高等教育出版社, p. 132

赵慕愚. 1988. 相律的应用及其进展. 长春: 吉林科学技术出版社

赵慕愚. 1991. 恒压相图中有关紧邻相区及其边界关系理论的若干应用. 物理化学教学文集(二), 北京: 高等

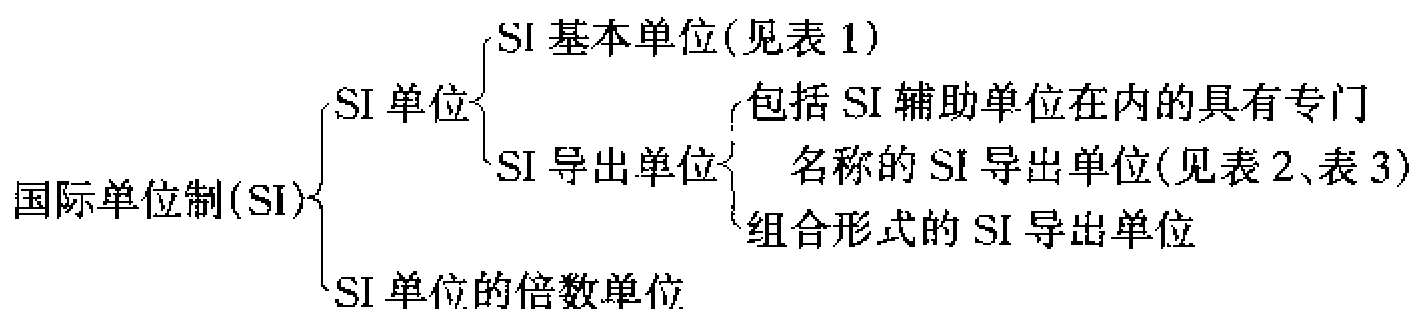
教育出版社,p.112
赵善成.1986.相律中有关独立组分的若干问题.物理化学教学文集,北京:高等教育出版社,p.141
周其凤,王新久.1988.液晶高分子.北京:科学出版社
朱吉庆.1990.热力学过剩函数与相图计算.大学化学,5(3):39
朱自强.1980.混合热和气液平衡数据间的相互推算.浙江大学学报,4:11
庄育智.1984.相图的研究动向与展望.自然杂志,8:574
Phelps C L, Smart N G, Wai C M. 1996. Parst, Present, and Possible Future Applications of Supercritcal Fluid Extraction Technology. J Chem Educ. 73(12):1163
Socrest Don. 1996. Osmotic Pressure and the Efect of Gravity on Solution. J Chem Educ. 73:998

附　　录

附录一　国际单位制

国际单位制(Le Système International d′ Unités)是我国法定计量单位的基础，一切属于国际单位制的单位都是我国的法定计量单位。国际单位制的国际简称为SI。

国际单位制的构成：



国际单位制以表1中的7个基本单位为基础。

表1　国际单位制基本单位

量的名称	单位名称	单位符号	单　位　定　义
长度	米	m	等于Kr-86原子的$2p_{10}$和$5d_5$能级之间跃迁的辐射在真空中波长的1 650 763.73倍
质量	千克(公斤)	kg	等于国际千克(公斤)原器的质量
时间	秒	s	等于Cs-133原子基态的两个超精细能级之间跃迁的辐射周期的9 192 631 770倍的持续时间
电流	安[培]	A	安培是一恒定电流，若保持在处于真空中相距一米的两无限长的圆截面极小的平行直导线间，每米长度上产生2×10^{-7}牛顿的力
热力学温度	开[尔文]	K	等于水的三相点热力学温度的$\frac{1}{273.16}$
物质的量	摩[尔]	mol	等于物系的物质的量，该物系中所含基本单元数与0.012千克碳-12的原子数相等
发光强度	坎[德拉]	cd	等于在101 325牛顿每平方米压力下，处于铂凝固温度的黑体的$\frac{1}{600\ 000}$平方米表面在垂直方向上的发光强度

表 2　国际单位制辅助单位

量的名称	单位名称	单位符号	单 位 定 义
平 面 角	弧　　度	rad	等于一个圆内两条半径之间的平面角,这两条半径在圆周上截取的弧长与半径相等
立 体 角	球 面 度	sr	等于一个立体角,其顶点位于球心,而它在球面上所截取的面积等于以球半径为边长的正方形面积

表 3　国际单位制中具有专门名称的导出单位

量 的 名 称	单位名称	单位符号	其他表示式例
频　率	赫[兹]	Hz	s^{-1}
力;重力	牛[顿]	N	$kg\cdot m/s^2$
压力、压强;应力	帕[斯卡]	Pa	N/m^2
能量;功;热	焦[耳]	J	$N\cdot m$
功率;辐射通量	瓦[特]	W	J/s
电荷量	库[仑]	C	$A\cdot s$
电位;电压;电动势	伏[特]	V	W/A
电容	法[拉]	F	C/V
电阻	欧[姆]	Ω	V/A
电导	西[门子]	S	A/V
磁通量	韦[伯]	Wb	$V\cdot s$
磁通量密度,磁感应强度	特[斯拉]	T	Wb/m^2
电感	亨[利]	H	Wb/A
摄氏温度	摄氏度	℃	
光通量	流[明]	lm	$cd\cdot sr$
光照度	勒[克斯]	lx	lm/m^2
放射性活度	贝可[勒尔]	Bq	s^{-1}
吸收剂量	戈[瑞]	Gy	J/kg
剂量当量	希[沃特]	Sv	J/kg

表 4　国家选定的非国际单位制单位

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
时　间	分 [小]时 天(日)	min h d	1min = 60 s 1h = 60min = 3 600 s 1d = 24h = 86 400 s
平面角	[角]秒 [角]分 度	(″) (′) (°)	1″ = (π/648 000)rad(π 为圆周率) 1′ = 60″ = (π/10 800)rad 1° = 60′ = (π/180)rad
旋转速度	转每分	r/min	1r/min = (1/60)s^{-1}
长　度	海里	nmile	1nmile = 1 852m(只用于航程)
速　度	节	kn	1kn = 1nmile·h^{-1} = (1 852/3 600)m·s^{-1}(只用于航行)
质　量	吨 原子质量单位	t u	1t = 10^3kg 1u≈1.660 565 5 × 10^{-27}kg
体　积	升	L,(l)	1L = 1dm^3 = $10^{-3}$$m^3$
能	电子伏	eV	1eV≈1.602 189 2 × 10^{-19}J
级　差	分贝	dB	
线密度	特[克斯]	tex	1tex = 1g·km^{-1}

注：1. 周、月、年(年的符号为 a),为一般常用时间单位。

2. [　]内的字,是在不致混淆的情况下,可以省略的字。

3. (　)内的字为前者的同义语。

4. 角度单位度分秒的符号不处于数字后时,用括弧。

5. 升的符号中,小写字母 l 为备用符号。

6. r 为"转"的符号。

7. 人民生活和贸易中,质量习惯称为重量。

8. 公里为千米的俗称,符号为 km。

9. 10^4 称为万,10^8 称为亿,10^{12}称为万亿,这类数词的使用不受词头名称的影响,但不应与词头混淆。

表 5　用于构成十进倍数和分数单位的词头

因　数	词头名称		符　号
	英　文	中　文	
10^{24}	yotta	尧[它]	Y
10^{21}	zetta	泽[它]	Z
10^{18}	exa	艾[可萨]	E
10^{15}	peta	拍[它]	P

续表

因 数	词头名称		符 号
	英 文	中 文	
10^{12}	tera	太[拉]	T
10^{9}	giga	吉[咖]	G
10^{6}	mega	兆	M
10^{3}	kilo	千	k
10^{2}	hecto	百	h
10^{1}	deca	十	da
10^{-1}	deci	分	d
10^{-2}	centi	厘	c
10^{-3}	milli	毫	m
10^{-6}	micro	微	μ
10^{-9}	nano	纳[诺]	n
10^{-12}	pico	皮[可]	p
10^{-15}	femto	飞[母托]	f
10^{-18}	atto	阿[托]	a
10^{-21}	zepto	仄[普托]	z
10^{-24}	yocto	幺[科托]	y

附录二　希腊字母表

名　称	正　体		斜　体	
	大　写	小　写	大　写	小　写
alpha	Α	α	*Α*	*α*
beta	Β	β	*Β*	*β*
gamma	Γ	γ	*Γ*	*γ*
delta	Δ	δ	*Δ*	*δ*
epsilon	Ε	ε	*Ε*	*ε*
zeta	Ζ	ζ	*Ζ*	*ζ*
eta	Η	η	*Η*	*η*
theta	Θ	ϑ,θ	*Θ*	*ϑ*,*θ*
iota	Ι	ι	*Ι*	*ι*
kappa	Κ	κ	*Κ*	*κ*
lambda	Λ	λ	*Λ*	*λ*
mu	Μ	μ	*Μ*	*μ*
nu	Ν	ν	*Ν*	*ν*
xi	Ξ	ξ	*Ξ*	*ξ*
omicron	Ο	ο	*Ο*	*ο*
pi	Π	π	*Π*	*π*
rho	Ρ	ϱ,ρ	*Ρ*	*ϱ*,*ρ*
sigma	Σ	σ	*Σ*	*σ*
tau	Τ	τ	*Τ*	*τ*
upsilon	ϒ	υ	*ϒ*	*υ*
phi	Φ	φ,ϕ	*Φ*	*φ*,*ϕ*
chi	Χ	χ	*Χ*	*χ*
psi	Ψ	ψ	*Ψ*	*ψ*
omega	Ω	ω	*Ω*	*ω*

附录三　基本常数

量 的 名 称	符 号	数 值 及 单 位
自由落体加速度重力加速度	g	$9.806\ 65\mathrm{m \cdot s^{-2}}$(准确值)
真空介电常量(真空电容率)	ε_0	$8.854\ 188\times10^{-12}\mathrm{F \cdot m^{-1}}$
电磁波在真空中的速度	c, c_0	$299\ 792\ 458\mathrm{m \cdot s^{-1}}$
阿伏加德罗常量	L, N_A	$(6.022\ 136\ 7\pm0.000\ 003\ 6)\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}$
摩尔气体常量	R	$(8.314\ 510+0.000\ 070)\mathrm{J.mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
玻耳兹曼常量	k, k_B	$(1.380\ 658\pm0.000\ 012)\times10^{-23}\mathrm{J \cdot K^{-1}}$
元电荷	e	$(1.602\ 177\ 33\pm0.000\ 000\ 49)\times10^{-19}\mathrm{C}$
法拉第常量	F	$(9.648\ 530\ 9\pm0.000\ 002\ 9)\times10^{4}\mathrm{C \cdot mol^{-1}}$
普朗克常量	h	$(6.626\ 075\ 5\pm0.000\ 004\ 0)\times10^{-34}\mathrm{J \cdot s}$

附录四　换算因数

1、压力

非SI制单位名称	符　号	换　算　因　数
磅力每平方英寸	$lbf \cdot in^{-2}$	$1\ lbf \cdot in^{-2} = 6\,894.757\ Pa$
标准大气压	atm	1 atm = 101.325 kPa(准确值)
千克力每平方米	$kgf \cdot m^{-2}$	$1\ kgf \cdot m^{-2} = 9.806\,65\ Pa$(准确值)
托	Torr	1 Torr = 133.322 4 Pa
工程大气压	at	1 at = 98 066.5 Pa(准确值)
约定毫米汞柱	mmHg	1 mmHg = 133.322 4 Pa
巴	bar	$1\ bar = 10^5\ Pa$

2. 能量

非SI制单位名称	符　号	换　算　因　数
英制热单位	Btu	1 Btu = 1 055.056 J
15℃卡	cal_{15}	$1\ cal_{15} = 4.185\,5\ J$
国际蒸气表卡	cal_{IT}	$1\ cal_{IT} = 4.186\,8 J$(准确值)
热化学卡	cal_{th}	$1\ cal_{th} = 4.184\ J$(准确值)
标准大气压升	$atm \cdot l$	$1\ atm \cdot l = 101.325\ J$(准确值)
尔格	erg	$1\ erg = 10^{-7}\ J$
达因	dyn	$1\ dyn = 10^{-5}\ N$
泊	P	$1\ P = 0.1 Pa \cdot s$
埃	Å	$1\ Å = 10^{-10} m$

附录五　元素的相对原子质量表(1997)

$A_r(^{12}C) = 12$

元素符号	元素名称	相对原子质量	元素符号	元素名称	相对原子质量
Ac	锕		Es	锿	
Ag	银	107.868 2(2)	Eu	铕	151.964(1)
Al	铝	26.981 538(2)	F	氟	18.998 403 2(5)
Am	镅		Fe	铁	55.845(2)
Ar	氩	39.948(1)	Fm	镄	
As	砷	74.921 60(2)	Fr	钫	
At	砹		Ga	镓	69.723(1)
Au	金	196.966 55(2)	Gd	钆	157.25(3)
B	硼	10.811(7)	Ge	锗	72.61(2)
Ba	钡	137.327(7)	H	氢	1.007 94(7)
Be	铍	9.012 182(3)	He	氦	4.002 602(2)
Bh	𨨏		Hf	铪	178.49(2)
Bi	铋	208.980 38(2)	Hg	汞	200.59(2)
Bk	锫		Ho	钬	164.930 32(2)
Br	溴	79.904(1)	Hs	𨭆	
C	碳	12.010 7(8)	I	碘	126.904 47(3)
Ca	钙	40.078(4)	In	铟	114.818(3)
Cd	镉	112.411(8)	Ir	铱	192.217(3)
Ce	铈	140.116(1)	K	钾	39.098 3(1)
Cf	锎		Kr	氪	83.80(1)
Cl	氯	35.452 7(9)	La	镧	138.905 5(2)
Cm	锔		Li	锂	6.941(2)
Co	钴	58.933 20(9)	Lr	铹	
Cr	铬	51.996 1(6)	Lu	镥	174.967(1)
Cs	铯	132.905 43(2)	Md	钔	
Cu	铜	63.546(3)	Mg	镁	24.305 0(6)
Db	𨧀		Mn	锰	54.938 049(9)
Dy	镝	162.50(3)	Mo	钼	95.94(1)
Er	铒	167.26(3)	Mt	鿏	

续表

元素符号	元素名称	相对原子质量	元素符号	元素名称	相对原子质量
N	氮	14.006 74(7)	S	硫	32.066(6)
Na	钠	22.989 770(2)	Sb	锑	121.760(1)
Nb	铌	92.906 38(2)	Sc	钪	44.955 910(8)
Nd	钕	144.24(3)	Se	硒	78.96(3)
Ne	氖	20.179 7(6)	Sg	𨭎	
Ni	镍	58.693 4(2)	Si	硅	28.085 5(3)
No	锘		Sm	钐	150.36(3)
Np	镎		Sn	锡	118.710(7)
O	氧	15.999 4(3)	Sr	锶	87.62(1)
Os	锇	190.23(3)	Ta	钽	180.9479(1)
P	磷	30.973 761(2)	Tb	铽	158.925 34(2)
Pa	镤	231.035 88(2)	Tc	锝	
Pb	铅	207.2(1)	Te	碲	127.60(3)
Pd	钯	106.42(1)	Th	钍	232.038 1(1)
Pm	钷		Ti	钛	47.867(1)
Po	钋		Tl	铊	204.383 3(2)
Pr	镨	140.907 65(2)	Tm	铥	168.934 21(2)
Pt	铂	195.078(2)	U	铀	238.028 9(1)
Pu	钚		V	钒	50.941 5(1)
Ra	镭		W	钨	183.84(1)
Rb	铷	85.467 8(3)	Xe	氙	131.29(2)
Re	铼	186.207(1)	Y	钇	88.905 85(2)
Rf	𬬻		Yb	镱	173.04(3)
Rh	铑	102.905 50(2)	Zn	锌	65.39(2)
Rn	氡		Zr	锆	91.224(2)
Ru	钌	101.07(2)			

注：相对原子质量后面括号中的数字表示末位数的误差范围。

附录六　某些物质的临界参数

物	质	临界温度 t_c/℃	临界压力 p_c/MPa	临界密度 ρ_c/kg·m^{-3}	临界压缩因子 Z_c
He	氦	−267.96	0.227	69.8	0.301
Ar	氩	−122.4	4.87	533	0.291
H_2	氢	−239.9	1.297	31.0	0.305
N_2	氮	−147.0	3.39	313	0.290
O_2	氧	−118.57	5.043	436	0.288
F_2	氟	−128.84	5.215	574	0.288
Cl_2	氯	144	7.7	573	0.275
Br_2	溴	311	10.3	1260	0.270
H_2O	水	373.91	22.05	320	0.23
NH_3	氨	132.33	11.313	236	0.242
HCl	氯化氢	51.5	8.31	450	0.25
H_2S	硫化氢	100.0	8.94	346	0.284
CO	一氧化碳	−140.23	3.499	301	0.295
CO_2	二氧化碳	30.98	7.375	468	0.275
SO_2	二氧化硫	157.5	7.884	525	0.268
CH_4	甲烷	−82.62	4.596	163	0.286
C_2H_6	乙烷	32.18	4.872	204	0.283
C_3H_8	丙烷	96.59	4.254	214	0.285
C_2H_4	乙烯	9.19	5.039	215	0.281
C_3H_6	丙烯	91.8	4.62	233	0.275
C_2H_2	乙炔	35.18	6.139	231	0.271
$CHCl_3$	氯仿	262.9	5.329	491	0.201
CCl_4	四氯化碳	283.15	4.558	557	0.272
CH_3OH	甲醇	239.43	8.10	272	0.224
C_2H_5OH	乙醇	240.77	6.148	276	0.240
C_6H_6	苯	288.95	4.898	306	0.268
$C_6H_5CH_3$	甲苯	318.57	4.109	290	0.266

附录七　某些气体的范德华常数

气体		$10^3 a$/Pa·m^6·mol^{-2}	$10^6 b$/m^3·mol^{-1}
Ar	氩	136.3	32.19
H_2	氢	24.76	26.61
N_2	氮	140.8	39.13
O_2	氧	137.8	31.83
Cl_2	氯	657.9	56.22
H_2O	水	553.6	30.49
NH_3	氨	422.5	37.07
HCl	氯化氢	371.6	40.81
H_2S	硫化氢	449.0	42.87
CO	一氧化碳	150.5	39.85
CO_2	二氧化碳	364.0	42.67
SO_2	二氧化硫	680.3	56.36
CH_4	甲烷	228.3	42.78
C_2H_6	乙烷	556.2	63.80
C_3H_8	丙烷	877.9	84.45
C_2H_4	乙烯	453.0	57.14
C_3H_6	丙烯	849.0	82.72
C_2H_2	乙炔	444.8	51.36
$CHCl_3$	氯仿	1 537	102.2
CCl_4	四氯化碳	2 066	138.3
CH_3OH	甲醇	964.9	67.02
C_2H_5OH	乙醇	1 218	84.07
$(C_2H_5)_2O$	乙醚	1 761	134.4
$(CH_3)_2CO$	丙酮	1 409	99.4
C_3H_6	苯	1 824	115.4

附录八　一些物质在101 325Pa时的标准恒压摩尔热容($J·K^{-1}·mol^{-1}$)

$$C_{p,m}^{\ominus} = a + bT + cT^2 \qquad C_{p,m}^{\ominus} = a + bT + c'T^{-2}$$

物　质	$\frac{a}{J·mol^{-1}·K^{-1}}$	$\frac{b\times 10^3}{J·mol^{-1}·K^{-2}}$	$\frac{c\times 10^6}{J·mol^{-1}·K^{-3}}$	$\frac{c'\times 10^{-5}}{J·K·mol^{-1}}$	使用的温度范围/K
$H_2(g)$	29.07	−0.836	20.1		273~1 500
$O_2(g)$	25.72	12.98	−38.6		273~1 500
$Cl_2(g)$	31.70	10.14	−2.72		273~1 500
$Br_2(g)$	35.24	4.075	−14.9		273~1 500
$N_2(g)$	27.30	5.23	−0.04		273~1 500
CO(g)	26.86	6.97	−8.20		273~1 500
HCl(g)	28.17	1.82	15.5		273~1 500
HBr(g)	27.52	4.00	6.61		273~1 500
$H_2O(g)$	30.36	9.61	11.8		273~1 500
$CO_2(g)$	26.00	43.5	−148.3		273~1 500
苯(C_6H_6)	−1.18	32.6	−1 100		273~1 500
正己烷(n-C_6H_{14})	30.60	438.9	−1 355		273~1 500
CH_4	14.15	75.5	−180		273~1 500
Al(s)	20.67	12.38			273~931.7
C(s)金刚石	9.12	13.22		−6.19	298~1 200
C(s)石墨	17.15	4.27		−8.79	298~2 300
Cu(s)	22.64	6.28			298~1 357
$F_2(g)$	34.69	1.84		−3.35	273~2 000
Fe-α(s)	14.10	29.71		−1.80	273~1 033
$I_2(s)$	40.12	49.79			298~386.8
$I_2(g)$	36.90				456~1 500
Pb(s)	25.82	6.69			273~600.5
$S_2(g)$	35.73	1.17		−3.31	298~2 000
$H_2S(g)$	29.37	15.40			298~1 800
$NH_3(g)$	25.895	32.999	−3.046		291~1 000
$N_2O_4(g)$	83.89	39.75		−14.90	298~1 000
NaCl(s)	45.94	16.32			298~1 073

续表

物　质	$\frac{a}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\frac{b\times10^3}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}}$	$\frac{c\times10^6}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}}$	$\frac{c'\times10^{-5}}{J\cdot K\cdot mol^{-1}}$	使用的温度范围/K
$NaClO_3(s)$	54.68	154.81			298～528
$PCl_3(g)$	83.365	1.209		−11.322	298～1 000
$PCl_5(g)$	19.828	449.060	−498.73		298～500
$SO_2(g)$	43.43	10.63		−5.94	298～1 800
$SO_3(g)$	57.32	26.86		−13.05	298～1 200
$TiC(s)$	49.50	3.35		−14.98	298～1 800
$TiCl_4(g)$	106.48	1.00		−9.87	298～2 000
$TiO_2(s)$金红石	75.19	1.17		−18.20	298～1 800
气体(温度范围 298～2 000K)					
He, Ne, Ar, Xr, Xe	+20.79	0		0	
S	+22.01	-0.42×10^{-3}		$+1.51\times10^5$	
H_2	+27.28	+3.26		+0.50	
O_2	+29.96	+4.18		−1.67	
N_2	+28.58	+3.76		−0.50	
S_2	+36.48	+0.67		−3.76	
CO	+28.41	+4.10		−0.46	
F_2	+34.56	+2.51		−3.51	
Cl_2	+37.03	+0.67		−2.84	
Br_2	+37.32	+0.50		−1.25	
I_2	+37.40	+0.59		−0.71	
CO_2	+44.22	+8.79		−8.62	
气体(温度范围 298～2 000K)					
H_2O	+30.54	+10.29		0	
H_2S	+32.68	+12.38		−1.92	
NH_3	+29.75	+25.10		−1.55	
CH_4	+23.64	+47.86		−1.92	
TeF_6	+148.66	+6.78		−29.29	

续表

物　　质	$\frac{a}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\frac{b\times10^{3}}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}}$	$\frac{c\times10^{6}}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}}$	$\frac{c'\times10^{-5}}{J\cdot K\cdot mol^{-1}}$	使用的温度范围/K
液体(从熔点到沸点)					
I_2	+80.33	0		0	
H_2O	+75.48	0		0	
NaCl	+66.9	0		0	
$C_{10}H_8$	+79.5	$+407.5\times10^{-3}$		0	
固体(从 298K 到熔点或 2 000K)					
C(石墨)	+16.86	$+4.77\times10^{-3}$		-8.54×10^{5}	
Al	+20.67	+12.38		0	
Cu	+22.63	+6.28		0	
Pb	+22.13	+11.72		+0.96	
I_2	+40.12	+49.79		0	
NaCl	+45.94	+16.32		0	
$C_{10}H_8$	−115.9	+937		0	

附录九　热力学数据表

物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵、标准摩尔生成吉布斯函数及标准摩尔定压热容($p^{\ominus}$ = 100kPa)

物　质	$\Delta_f H_m^{\ominus}$(298K)/kJ·mol^{-1}	$S_m^{\ominus}$(298K)/J·K^{-1}·mol^{-1}	$\Delta_f G_m^{\ominus}$(298K)/kJ·mol^{-1}	$C_{p,m}^{\ominus}$/J·K^{-1}·mol^{-1}								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
Ag(s)	0	42.55	0	25.351								
AgBr(s)	−100.37	107.1	−96.90	52.38								
AgCl(s)	−127.068	96.2	−109.789	50.79								
AgI(s)	−61.84	115.5	−66.19	56.82								
$AgNO_3$(s)	−124.39	140.92	−33.41	93.05								
Ag_2CO_3(s)	−505.8	167.4	−436.8	112.26								
Ag_2O(s)	−31.05	121.3	−11.20	65.86								
Al_2O_3(s,刚玉)	−1 675.7	50.92	−1 582.3	79.04								
Br_2(l)	0	152.231	0	75.689	75.63							
Br_2(g)	30.907	245.463	3.110	36.02		36.71	37.06	37.27	37.42	37.53	37.62	37.70
C(s,石墨)	0	5.740	0	8.527	8.72	11.93	14.63	16.86	18.54	19.87	20.84	21.51
C(s,金刚石)	1.895	2.377	2.900	6.113								
CO(g)	−110.525	197.674	−137.168	29.142	29.16	29.33	29.79	30.46	31.17	31.88	32.59	33.18
CO_2(g)	−393.509	213.74	−394.359	37.11	37.20	41.30	44.60	47.32	49.54	51.42	52.97	54.27
CS_2(g)	117.36	237.84	67.12	45.40	45.61	49.45	52.22	54.27	55.86	57.07	57.99	58.70
CaC_2(s)	−59.8	69.96	−64.9	62.72								

续表

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus(298K)$ / $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus(298K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
$CaCO_3$(s,方解石)	−1 206.92	92.9	−1 128.79	81.88								
$CaCl_2$(s)	−795.8	104.6	−748.1	72.59								
CaO(s)	−635.09	39.75	−604.03	42.80								
Cl_2(g)	0	223.066	0	33.907	33.97	35.30	36.08	36.57	36.91	37.15	37.33	37.47
CuO(s)	−157.3	42.63	−129.7	42.30								
$CuSO_4$(s)	−771.36	109.0	−661.8	100.0								
Cu_2O(s)	168.6	93.14	−146.0	63.64								
F_2(g)	0	202.78	0	31.30	31.37	33.05	34.34	35.27	35.94	36.46	36.85	37.17
$Fe_{0.974}O$(s,方铁矿)	−266.27	57.49	245.12	48.12								
FeO(s)	−272.0											
FeS_2(s)	−178.2	52.93	−166.9	62.17								
Fe_2O_3(s)	−824.2	87.40	−742.2	103.85								
Fe_3O_4(s)	−1 118.4	146.4	−1 015.4	143.43								
H_2(g)	0	130.684	0	28.824	28.85	29.18	29.26	29.32	29.43	29.61	29.87	30.20
HBr(g)	−36.40	198.695	−53.45	29.142	29.16	29.20	29.41	29.79	30.29	30.88	31.51	32.13
HCl(g)	−92.307	186.908	−95.299	29.12	29.12	29.16	29.29	29.58	30.00	30.50	31.05	31.63
HF(g)	−271.1	173.779	−273.2	29.12	29.12	29.16	29.16	29.25	29.37	29.54	29.83	30.17
HI(g)	26.48	206.594	1.70	29.158	29.16	29.33	29.75	30.33	31.05	31.08	32.51	33.14
HCN(g)	135.1	201.78	124.7	35.86	36.02	39.41	42.01	44.18	46.15	47.91	49.50	50.96

续表

物质	$\Delta_f H_m^\ominus$(298K)/kJ·mol^{-1}	$S_m^\ominus$(298K)/J·K^{-1}·mol^{-1}	$\Delta_f G_m^\ominus$(298K)/kJ·mol^{-1}	$C_{p,m}^\ominus$/J·K^{-1}·mol^{-1}								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
HNO_3(l)	-174.10	155.60	-80.71	109.87								
HNO_3(g)	-135.06	266.38	-74.72	53.35	53.85	63.64	71.50	77.70	82.47	86.36	89.41	91.84
H_2O(l)	-285.830	69.91	-237.129	75.291								
H_2O(g)	-241.818	188.825	-228.572	33.577	33.60	34.27	35.23	36.32	37.45	38.70	39.96	41.21
H_2O_2(l)	-187.78	109.6	-120.35	89.1								
H_2O_2(g)	-136.31	232.7	-105.57	43.1	43.22	48.45	52.55	55.69	57.99	59.83	61.46	62.84
H_2S(g)	-20.63	205.79	-33.56	34.23	34.23	35.61	37.24	38.99	40.79	42.59	44.31	45.90
H_2SO_4(l)	-813.989	156.904	-690.003	138.91	139.33	153.55	161.92	167.36	171.96			
$HgCl_2$(s)	-224.3	146.0	-178.6									
HgO(s,正交)	-90.83	70.29	-58.539	44.06								
Hg_2Cl_2(s)	-265.22	192.5	-210.745									
Hg_2SO_4(s)	-743.12	200.66	-625.815	131.96								
I_2(s)	0	116.135	0	54.438	54.51							
I_2(g)	62.438	260.69	19.327	36.90			37.44	37.57	37.68	37.76	37.84	37.91
KCl(s)	-436.747	82.59	-409.14	51.30								
KI(s)	-327.900	106.32	-324.892	52.93								
KNO_3(s)	-494.63	133.05	-394.86	96.40								
K_2SO_4(s)	-1 437.79	175.56	-1 321.37	130.46								
$KHSO_4$(s)	-1 160.6	138.1	-1 031.3									

续表

物　质	$\Delta_f H_m^{\ominus}$(298K)/kJ·mol^{-1}	$S_m^{\ominus}$(298K)/J·K^{-1}·mol^{-1}	$\Delta_f G_m^{\ominus}$(298K)/kJ·mol^{-1}	$C_{p,m}^{\ominus}$/J·K^{-1}·mol^{-1}								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
N_2(g)	0	191.61	0	29.12	29.12	29.25	29.58	30.11	30.76	31.43	32.10	32.70
NH_3(g)	−46.11	192.45	−16.45	35.06	35.69	38.66	42.01	45.23	48.28	51.17	53.85	56.36
NH_4Cl(s)	−314.43	94.6	−202.87	84.1								
$(NH_4)_2SO_4$(s)	−1 180.85	220.1	−901.67	187.49								
NO(g)	90.25	210.761	86.55	29.83	29.83	29.96	30.50	31.25	32.05	32.76	33.43	33.97
NO_2(g)	33.18	240.06	51.31	37.07	37.11	40.33	43.43	46.11	48.37	50.21	51.67	52.84
N_2O(g)	82.05	219.85	104.20	38.45	38.70	42.68	45.81	48.37	50.46	52.22	53.64	54.85
N_2O_4(g)	9.16	304.29	97.89	77.28								
N_2O_5(g)	11.3	355.7	115.1	84.5								
NaCl(s)	−411.153	72.13	−384.138	50.50								
$NaNO_3$(s)	−467.85	116.52	−367.00	92.88								
NaOH(s)	−425.609	64.455	−379.494	59.54								
Na_2CO_3(s)	−1 130.68	134.98	−1 044.44	112.30								
$NaHCO_3$(s)	−950.81	101.7	−851.0	87.61								
Na_2SO_4(s,正交)	−1 387.08	149.58	−1 270.16	128.20								
O_2(g)	0	205.138	0	29.355	29.37	30.10	31.08	32.09	32.99	33.74	34.36	34.87
O_3(g)	142.7	238.93	163.2	39.20	39.29	43.64	47.11	49.66	51.46	52.80	53.81	54.56
PCl_3(g)	−287.0	311.78	−267.8	71.84								
PCl_5(g)	−374.9	364.58	−305.0	112.80								

续表

物质	$\Delta_f H_m^\ominus$(298K)/kJ·mol⁻¹	$S_m^\ominus$(298K)/J·K⁻¹·mol⁻¹	$\Delta_f G_m^\ominus$(298K)/kJ·mol⁻¹	$C_{p,m}^\ominus$/J·K⁻¹·mol⁻¹								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
S(s,正交)	0	31.80	0	22.64	22.64							
SO_2(g)	−296.830	248.22	−300.194	39.87	39.96	43.47	46.57	49.04	50.96	52.43	53.60	54.48
SO_3(g)	−395.72	256.76	−371.06	50.67	50.75	58.83	65.52	70.71	74.73	78.86	80.46	82.68
SiO_2(s,α-石英)	−910.94	41.84	−856.64	44.43								
ZnO(s)	−348.28	43.64	−318.30	40.25								
CH_4(g)甲烷	−74.81	186.264	−50.72	35.309	35.77	40.63	46.53	52.51	58.20	63.51	68.37	72.80
C_2H_6(g)乙烷	−84.68	229.60	−32.82	52.63	52.89	65.61	78.07	89.33	99.24	108.07	115.85	122.72
C_3H_8(g)丙烷	−103.85	270.02	−23.37	73.51	73.89	94.31	113.05	129.12	143.09	155.14	165.73	175.02
C_4H_{10}(g)正丁烷	−126.15	310.23	−17.02	97.45	97.91	123.85	147.86	168.62	186.40	201.79	215.22	226.86
C_4H_{10}(g)异丁烷	−134.52	294.75	−20.75	96.82	97.28	124.56	149.03	169.95	187.65	202.88	216.10	227.61
C_5H_{12}(g)正戊烷	−146.44	349.06	−8.21	120.21	120.79	152.84	183.47	207.69	229.41	248.11	264.35	278.45
C_5H_{12}(g)异戊烷	−154.47	343.20	−14.65	118.78	119.41	152.67	182.88	208.74	230.91	249.83	266.35	280.83
C_6H_{14}(g)正己烷	−167.19	388.51	−0.05	143.09	143.80	181.88	216.86	246.81	272.38	294.39	313.51	330.08
C_7H_{16}(g)庚烷	−187.78	428.01	8.22	165.98	166.77	210.96	251.33	285.89	315.39	340.70	362.67	381.58
C_8H_{18}(g)辛烷	−208.45	466.84	16.66	188.87	189.74	239.99	285.85	324.97	358.40	387.02	411.83	433.46
C_2H_4(g)乙烯	52.26	219.56	68.15	43.56	43.72	53.97	63.43	71.55	73.49	84.52	89.79	94.43
C_3H_6(g)丙烯	20.42	267.05	62.79	63.89	64.18	79.91	94.64	107.53	118.70	128.37	136.82	144.18
C_4H_8(g)1-丁烯	−0.13	305.71	71.40	85.65	86.06	108.95	129.41	147.03	161.96	174.89	186.15	195.89
C_4H_6(g)1,3-丁二烯	110.16	278.85	150.74	79.54	79.96	101.63	119.33	133.22	144.56	154.14	162.38	159.54

续表

物　质	$\Delta_f H_m^\ominus$(298K)/kJ·mol^{-1}	$S_m^\ominus$(298K)/J·K^{-1}·mol^{-1}	$\Delta_f G_m^\ominus$(298K)/kJ·mol^{-1}	$C_{p,m}^\ominus$/J·K^{-1}·mol^{-1}								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
C_2H_2(g)乙炔	226.73	200.94	209.20	43.93	44.06	50.08	54.27	57.45	60.12	62.47	64.64	66.61
C_3H_4(g)丙炔	185.43	248.22	194.46	60.67	60.88	72.51	82.59	91.21	98.66	105.19	110.92	115.94
C_3H_6(g)环丙烷	53.30	237.55	104.46	55.94	56.23	76.61	94.77	109.41	121.42	131.59	140.46	148.07
C_6H_{12}(g)环己烷	−123.14	298.35	31.92	106.27	107.03	149.87	190.25	225.22	254.68	279.32	299.91	317.15
C_6H_{10}(g)环己烯	−5.36	310.86	106.99	105.02	105.77	144.93	178.99	206.90	229.79	248.91	265.01	278.74
C_6H_6(l)苯	49.04	173.26	124.45									
C_6H_6(g)苯	82.93	269.31	129.73	81.67	82.22	111.88	137.24	157.90	174.68	188.53	200.12	209.87
C_7H_8(l)甲苯	12.01	220.96	113.89									
C_7H_8(g)甲苯	50.00	320.77	122.11	103.64	104.35	140.08	171.46	197.48	218.95	236.86	252.00	264.93
C_8H_{10}(l)乙苯	−12.47	255.18	119.86									
C_8H_{10}(g)乙苯	29.79	360.56	130.71	128.41	129.20	170.54	206.48	236.14	260.58	280.96	298.19	312.84
C_8H_{10}(l)间二甲苯	−25.40	252.17	107.81									
C_8H_{10}(g)间二甲苯	17.24	357.80	119.00	127.57	128.28	167.49	202.63	232.25	257.02	277.86	295.52	310.58
C_8H_{10}(l)邻二甲苯	−24.43	246.02	110.62									
C_8H_{10}(g)邻二甲苯	19.00	352.86	122.22	133.26	133.97	171.67	205.48	234.22	258.40	278.82	296.23	311.08
C_8H_{10}(l)对二甲苯	−24.43	247.69	110.12									
C_8H_{10}(g)对二甲苯	17.95	352.53	121.26	126.86	127.57	166.10	201.08	230.79	255.73	276.73	294.51	309.70
C_8H_8(l)苯乙烯	103.89	237.57	202.51									
C_8H_8(g)苯乙烯	147.36	345.21	213.90	122.09	122.80	160.33	192.21	218.15	239.37	256.90	271.67	284.18

续表

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus(298K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus(298K)$ / $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus(298K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
$C_{10}H_8(s)$萘	78.07	166.90	201.17									
$C_{10}H_8(g)$萘	150.96	335.75	223.69	132.55	133.43	179.20	218.11	249.66	275.18	296.10	313.42	327.94
$C_2H_6O(g)$甲醚	−184.05	266.38	−112.59	64.39	66.07	79.58	93.01	105.27	116.15	125.69	134.06	141.38
$C_3H_8O(g)$甲乙醚	−216.44	310.73	−117.54	89.75	90.08	109.12	127.74	144.68	159.45	172.34	183.55	193.22
$C_4H_{10}O(l)$乙醚	−279.5	253.1	−122.75									
$C_4H_{10}O(g)$乙醚	−252.21	342.78	−112.19	122.51	112.97	138.11	162.21	183.76	202.46	218.66	232.67	244.81
$C_2H_4O(g)$环氧乙烷	−52.63	242.53	−13.01	47.91	48.53	62.55	75.44	86.27	95.31	102.93	109.41	114.93
$C_3H_6O(g)$环氧丙烷	−92.76	286.84	−25.69	72.34	72.72	92.72	110.71	125.81	138.53	149.29	158.53	166.48
$CH_4O(l)$甲醇	−238.66	126.8	−166.27	81.6								
$CH_4O(g)$甲醇	−200.66	239.81	−161.96	43.89	44.02	51.42	59.50	67.03	73.72	79.66	84.89	89.45
$C_2H_6O(l)$乙醇	−277.69	160.7	−174.78	111.46								
$C_2H_6O(g)$乙醇	−235.10	282.70	−168.49	65.44	65.73	81.00	95.27	107.49	117.95	126.90	134.68	141.54
$C_3H_4O(l)$丙醇	−304.55	192.9	−170.52									
$C_3H_8O(g)$丙醇	−257.53	324.91	−162.86	87.11	87.49	108.20	127.65	144.60	59.12	171.71	182.63	192.17
$C_3H_8O(l)$异丙醇	−318.0	180.58	−180.26									
$C_3H_8O(g)$异丙醇	−272.59	310.02	−173.48	88.74	89.16	112.05	133.43	149.62	164.05	176.27	186.73	195.89
$C_4H_{10}O(l)$丁醇	−325.81	225.73	−160.00									
$C_4H_{10}O(g)$丁醇	−274.42	363.28	−150.52	110.50	111.67	137.24	162.17	183.68	202.13	218.03	231.79	243.76
$C_2H_5O_2(l)$乙二醇	−454.80	166.9	−323.08	149.8								

续表

物　质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus(298K)}{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus(298K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$C_{p,m}^\ominus/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
$C_2H_5O_2$(g)乙二醇					97.40	113.22	125.94	136.90	146.44	154.39	158.99	166.86
CH_2O(g)甲醛	-108.57	218.77	-102.53	35.40	35.44	39.25	43.76	48.20	52.26	56.36	59.25	61.97
C_2H_4O(l)乙醛	-192.30	160.2	-128.12									
C_2H_4O(g)乙醛	-166.19	250.3	-128.86	54.64	54.85	65.81	76.44	85.86	94.14	101.25	107.45	112.80
C_3H_6O(l)丙酮	-248.1	200.4	-133.28									
C_3H_6O(g)丙酮	-217.57	295.04	-152.97	74.89	75.19	92.05	108.32	122.76	135.31	146.15	155.60	163.80
CH_2O_2(l)甲酸	-424.72	128.95	-361.35	99.04								
CH_2O_2(g)甲酸	-378.57				45.35	53.76	61.17	67.03	72.47	76.78	80.37	83.47
$C_2H_4O_2$(l)乙酸	-484.5	159.8	-389.9	124.3								
$C_2H_4O_2$(g)乙酸	-432.25	282.5	-374.0	66.53	66.82	81.67	94.56	105.23	114.43	121.67	128.03	133.85
$C_4H_6O_3$(l)乙酐	-624.00	268.61	-488.67									
$C_4H_6O_3$(g)乙酐	-575.72	390.06	-476.57	99.50	100.04	129.12	153.89	174.14	191.38	204.64	216.06	226.40
$C_3H_4O_3$(l)丙烯酸	-384.1											
$C_3H_4O_2$(g)丙烯酸	-336.23	315.12	-285.99	77.78	78.12	95.98	111.13	123.43	133.89	141.96	148.99	155.31
$C_7H_6O_2$(s)苯甲酸	-385.14	167.57	-245.14									
$C_7H_6O_2$(g)苯甲酸	-290.20	369.10	-210.31	103.47	104.01	138.36	170.54	196.73	217.82	234.89	248.95	260.66
$C_2H_4O_2$(l)甲酸甲酯	-379.07			121								
$C_2H_4O_2$(g)甲酸甲酯	-350.2				66.94	81.59	94.56	105.44	114.64	121.75	128.87	133.89
$C_4H_8O_2$(l)乙酸乙酯	-479.03	259.4	-332.55									

续表

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus(298K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus(298K)$ / $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus(298K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
$C_4H_8O_2$(g)乙酸乙酯	-442.92	362.86	-327.27	113.64	113.97	137.40	161.92	182.63	199.53	213.43	224.89	234.51
C_6H_6O(s)苯酚	-165.02	144.01	-50.31									
C_6H_6O(g)苯酚	-96.36	315.71	-32.81	103.55	104.18	135.77	161.67	182.17	198.49	211.79	222.84	232.17
C_7H_8O(l)间甲酚	-193.26											
C_7H_8O(g)间甲酚	-132.34	356.88	-40.43	122.47	125.14	162.09	198.80	218.66	239.28	256.35	271.67	286.60
C_7H_8O(s)邻甲酚	-204.35											
C_7H_8O(g)邻甲酚	-128.62	357.72	-36.96	130.33	131.00	166.27	196.27	220.79	240.83	257.53	273.01	287.94
C_7H_8O(s)对甲酚	-199.20											
C_7H_8O(g)对甲酚	-125.39	347.76	-30.77	124.47	125.14	161.71	192.76	217.99	238.61	255.68	271.33	286.19
CH_5N(l)甲胺	-47.3	150.21	35.7									
CH_5N(g)甲胺	-22.97	243.41	32.16	53.1	50.25	60.17	70.00	78.91	86.86	93.89	100.16	105.69
C_2H_7N(l)乙胺	-74.1			130								
C_2H_7N(g)乙胺	-47.15			69.9	72.97	90.58	106.44	120.00	131.67	141.80	150.71	158.49
$C_4H_{11}N$(l)二乙胺	-103.73											
$C_4H_{11}N$(g)二乙胺	-72.38	352.32	72.25	115.73	116.27	145.94	173.59	197.23	217.78	234.97	250.25	263.22
C_5H_5N(l)吡啶	100.0	177.90	181.43									
C_5H_5N(g)吡啶	140.16	282.91	190.27	78.12	78.66	106.36	130.16	149.45	165.02	177.78	188.45	197.36
C_6H_7N(l)苯胺	31.09	191.29	149.21									
C_6H_7N(g)苯胺	86.86	319.27	166.79	108.41	109.08	142.97	162.84	170.75	210.54	225.06	237.27	247.61

续表

物　质	$\Delta_f H_m^\ominus(298K)$ / $kJ\cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus(298K)$ / $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus(298K)$ / $kJ\cdot mol^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
$C_2H_3N(l)$乙腈	31.38	149.62	77.22	91.46								
$C_2H_3N(g)$乙腈	65.23	245.12	82.58	52.22	52.38	61.17	69.41	76.78	83.26	88.95	93.93	98.32
$C_3H_3N(l)$丙烯腈	150.2											
$C_3H_3N(g)$丙烯腈	184.93	274.04	195.34	63.76	64.02	76.82	87.65	96.69	104.18	110.58	116.11	120.83
$CH_3NO_2(l)$硝基甲烷	−113.09	171.75	−14.42	105.98								
$CH_3NO_2(g)$硝基甲烷	−74.73	274.96	−6.84	57.32	57.57	70.29	81.84	91.71	100.00	106.94	112.84	117.86
$C_6H_5NO_2(l)$硝基苯	12.5			185.8								
$CH_3F(g)$一氟甲烷		222.91		37.49	37.61	44.18	51.30	57.86	63.72	68.83	73.26	77.15
$CH_2F_2(g)$二氟甲烷	−446.9	246.71	−419.2	42.89	43.01	51.13	58.99	65.77	71.46	76.23	80.21	83.60
$CHF_3(g)$三氟甲烷	−688.3	259.68	−653.9	51.04	51.21	62.26	69.25	75.86	81.00	85.06	87.82	90.96
$CF_4(g)$四氟化碳	−925	261.61	−879	61.09	61.63	72.84	81.30	87.49	92.01	95.56	97.99	100.04
$C_2F_6(g)$六氟乙烷	−1 297	332.3	−1 213	106.7	106.82	125.48	139.16	148.70	155.44	160.33	163.89	166.44
$CH_3Cl(g)$一氯甲烷	−80.83	234.58	−57.37	40.75	40.88	48.20	55.19	61.34	66.65	71.30	75.35	78.91
$CH_2Cl_2(l)$二氯甲烷	−121.46	177.8	−67.26	100.0								
$CH_2Cl_2(g)$二氯甲烷	−92.47	270.23	−65.87	50.96	51.30	61.46	66.40	72.63	77.28	81.09	84.31	87.03
$CHCl_3(l)$氯仿	−134.47	201.7	−73.66	113.8								
$CHCl_3(g)$氯仿	−103.14	295.71	−70.34	65.69	65.94	74.60	80.92	85.52	88.99	91.67	93.85	95.65
$CCl_4(l)$四氯化碳	−135.44	216.40	−65.21	131.75								
$CCl_4(g)$四氯化碳	−102.9	309.85	−60.59	83.30	84.01	92.22	97.40	100.71	102.97	104.60	105.81	106.78

续表

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus(298K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus(298K)$ / $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus(298K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$								
				298K	300K	400K	500K	600K	700K	800K	900K	1 000K
$C_2H_5Cl(l)$氯乙烷	−136.52	190.79	−59.31	104.35								
$C_2H_5Cl(g)$氯乙烷	−112.17	276.00	−60.39	62.80	62.97	77.66	90.71	101.71	111.00	118.91	125.77	131.71
$C_2H_4Cl_2(l)$1,2-二氯乙烷	−165.23	208.53	−79.52	129.3								
$C_2H_4Cl_2(g)$1,2-二氯乙烷	−129.79	308.39	−73.78	78.7	79.50	92.05	103.34	112.55	120.50	127.19	133.05	138.07
$C_2H_3Cl(g)$氯乙烯	35.6	263.99	51.9	53.72	53.93	65.10	74.48	82.05	88.28	93.51	98.11	101.88
$C_6H_5Cl(l)$氯苯	10.79	209.2	89.30									
$C_6H_5Cl(g)$氯苯	51.84	313.58	99.23	98.03	98.62	128.11	152.67	172.21	187.69	200.37	210.87	219.58
$CH_3Br(g)$溴甲烷	−35.1	246.38	−25.9	42.43	42.55	49.92	56.74	62.63	67.74	72.17	76.11	79.50
$CH_3I(g)$碘甲烷	13.0	254.12	14.7	44.10	44.27	51.71	58.37	64.06	68.95	73.26	76.99	80.33
$CH_4S(g)$甲硫醇	−22.34	255.17	−9.30	50.25	50.42	58.74	66.57	73.51	79.62	85.02	89.79	94.06
$C_2H_6S(l)$乙硫醇	−73.35	207.02	−5.26	117.86								
$C_2H_6S(g)$乙硫醇	−45.81	296.21	−4.33	72.68	72.97	88.20	101.92	113.85	134.18	133.18	141.04	148.03

注:无机物质和 C_1 与 C_2 有机物质的数据取自 Wagman D D 等制定,刘天和,赵梦月译.NBS 化学热力学性质表,SI 单位表示的无机物质和 C_1 与 C_2 有机物质选择值.北京:中国标准出版社,1998

C_3 与 C_3 以上有机物质的数据取自 Stull D R, Westrum E F, Sinke G C. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. New York: John Wiley & Sons Inc., 1969

附录十　水溶液中某些溶质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵

(标准压力 $p^{\ominus}=100$kPa,25℃)

物质		$\dfrac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\dfrac{\Delta_f G_m^{\ominus}}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\dfrac{S_m^{\ominus}}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\dfrac{C_{p,m}}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$
H_2	氢	−4.2	17.6	57.7	
O_2	氧	−11.7	16.4	110.9	
O_3	臭氧	125.9	174.1	146	
Cl_2	氯	−23.4	6.94	121	
Br_2	溴	−2.59	3.93	130.5	
I_2	碘	22.6	16.40	137.2	
H_2O_2	过氧化氢	−191.17	−134.03	143.9	
NH_3	氨	80.29	−26.50	111.3	
H_2S	硫化氢	−39.7	−27.83	121	
CO	一氧化碳	−120.96	−119.90	104.6	
CO_2	二氧化碳	−413.80	−385.98	117.6	
SO_2	二氧化硫	−322.980	−300.676	161.9	
$HClO$	次氯酸	−120.9	−79.9	142	
H_2SO_3	亚硫酸	−608.81	−537.81	232.2	
HCN	氰化氢	107.1	119.7	124.7	
NH_4OH	氢氧化铵	−366.121	−263.65	181.2	
H_2CO_3	碳酸	−699.65	−623.08	187.4	
H_3BO_3	硼酸	−1 072.32	−968.75	162.3	
CH_4	甲烷	−89.04	−34.33	83.7	
C_2H_6	乙烷	−102.09	−17.01	118.4	
C_2H_4	乙烯	36.36	81.36	122.2	
CH_3OH	甲醇	−245.931	−175.31	133.1	
C_2H_5OH	乙醇	−288.3	−181.64	148.5	
$HCOOH$	甲酸	−425.43	−372.3	163	
CH_3COOH	乙酸	−485.76	−396.46	178.7	
CH_3NH_2	甲胺	−70.17	20.77	123.4	

附录十一　水溶液中某些离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及标准摩尔定压热容

（标准压力 $p^{\ominus}=100\text{kPa}$，25℃）

物　质	$\dfrac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\dfrac{\Delta_f G_m^{\ominus}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\dfrac{S_m^{\ominus}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\dfrac{C_{p,m}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
H^{+}	0	0	0	0
Li^{+}	−278.49	−293.31	13.4	68.6
Na^{+}	−240.12	−261.905	59.0	46.4
K^{+}	−252.38	−283.27	102.5	21.8
NH_4^{+}	−132.51	−79.31	113.4	79.9
Tl^{+}	5.36	−32.40	125.5	
Ag^{+}	105.579	77.107	72.68	21.8
Cu^{+}	71.67	49.98	40.6	
Hg_2^{2+}	172.4	153.52	84.5	
Mg^{2+}	−466.85	−454.8	−138.1	
Ca^{2+}	−542.83	−553.58	−53.1	
Ba^{2+}	−537.64	−560.77	9.6	
Zn^{2+}	−153.89	−147.06	−112.1	46
Cd^{2+}	−75.90	−77.612	−73.2	
Pb^{2+}	−1.7	−24.43	10.5	
Hg^{2+}	171.1	164.40	−32.2	
Cu^{2+}	64.77	65.49	−99.6	
Fe^{2+}	−89.1	−78.90	−137.7	
Ni^{2+}	−54.0	−45.6	−128.9	
Co^{2+}	−58.2	−54.4	−113	
Mn^{2+}	−220.75	−228.1	−73.6	50
Al^{3+}	−531	−485	−321.7	
Fe^{3+}	−48.5	−4.7	−315.9	
La^{3+}	−707.1	−683.7	−217.6	−13
Ce^{3+}	−696.2	−672.0	−205	

续表

物　　质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
Ce^{4+}	−537.2	−503.8	−301	
Th^{4+}	−769.0	−705.1	−422.6	
VO^{2+}	−486.6	−446.4	−133.9	
$[Ag(NH_3)_2]^+$	−111.29	−17.12	245.2	
$[Co(NH_3)]^{2+}$	−145.2	−92.4	13	
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	−584.9	−157.0	14.6	
$[Cu(NH_3)]^{2+}$	−38.9	15.60	12.1	
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	−142.3	−30.36	111.3	
$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	−245.6	−72.97	199.6	
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	−348.5	−111.07	273.6	
F^-	−332.63	−278.79	−13.8	−106.7
Cl^-	−167.159	−131.228	56.5	−136.4
Br^-	−121.55	−103.96	82.4	−141.8
I^-	−55.19	−51.57	111.3	−142.3
S^{2-}	33.1	85.8	−14.6	
OH^-	−229.994	−157.244	−10.75	−148.5
ClO^-	−107.1	−36.8	42	
ClO_2^-	−66.5	17.2	101.3	
ClO_3^-	−103.97	−7.95	162.3	
ClO_4^-	−129.33	−8.52	182.0	
SO_3^{2-}	−635.5	−486.5	−29	
SO_4^{2-}	−909.27	−744.53	20.1	−293
$S_2O_3^{2-}$	−648.5	−522.5	67	
HS^-	−17.6	12.08	62.8	
HSO_3	−626.22	−527.73	139.7	
NO_2^-	−104.6	−32.2	123.0	−97.5
NO_3^-	−205.0	−108.74	146.4	−86.6
PO_4^{3-}	−1 277.4	−1 018.7	−222	
CO_3^{2-}	−677.14	−527.81	−56.9	
HCO_3	−691.99	−586.77	91.2	
CN^-	150.6	172.4	94.1	

续表

物　质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
SCN^-	76.44	92.71	144.3	-40.2
$HC_2O_4^-$	-818.4	-698.34	149.4	
$C_2O_4^{2-}$	-825.1	-673.9	45.6	
HCO_2	425.55	-351.0	92	-87.9
CH_3COO	-486.01	-369.31	86.6	-6.3

附录十二　某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓

（标准压力 $p^{\ominus}=100\mathrm{kPa}, 25℃$）

物质		$\dfrac{-\Delta_c H_m^{\ominus}}{\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}$	物质		$\dfrac{-\Delta_c H_m^{\ominus}}{\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}$
$C_{10}H_8(s)$	萘	5 153.9	$C_5H_{12}(l)$	正戊烷	3 509.5
$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	蔗糖	5 640.9	$C_5H_5N(l)$	吡啶	2 782.4
$C_2H_2(g)$	乙炔	1 299.6	$C_6H_{12}(l)$	环己烷	3 919.9
$C_2H_4(g)$	乙烯	1 411.0	$C_6H_{14}(l)$	正己烷	4 163.1
$C_2H_5CHO(l)$	丙醛	1 816.3	$C_6H_8(COOH)_2(s)$	邻苯二甲酸	3 223.5
$C_2H_5COOH(l)$	丙酸	1 527.3	$C_6H_5CHO(l)$	苯甲醛	3 527.9
$C_2H_5COOH(s)$	苯甲酸	3 226.9	$C_6H_5COCH_3(l)$	苯乙酮	4 148.9
$C_2H_5NH_2(l)$	乙胺	1 713.3	$C_6H_5COOCH_3(l)$	苯甲酸甲酯	3 957.6
$C_2H_5OH(l)$	乙醇	1 366.8	$C_6H_5OH(s)$	苯酚	3 053.5
$C_2H_6(g)$	乙烷	1 559.8	$C_6H_6(l)$	苯	3 267.5
$C_3H_6(g)$	环丙烷	2 091.5	$CH_2(COOH)_2(s)$	丙二酸	861.15
$C_3H_7COOH(l)$	正丁酸	2 183.5	$CH_3CHO(l)$	乙醛	1 166.4
$C_2H_7OH(l)$	正丙醇	2 019.8	$CH_3COC_2H_5(l)$	甲乙酮	2 444.2
$C_3H_8(g)$	丙烷	2 219.9	$CH_3COOH(l)$	乙酸	874.54
$C_4H_8(l)$	环丁烷	2 720.5	$CH_3NH_2(l)$	甲胺	1 060.6
$C_4H_9OH(l)$	正丁醇	2 675.8	$CH_3OC_2H_5(g)$	甲乙醚	2 107.4
$C_5H_{10}(l)$	环戊烷	3 290.9	$CH_3OH(l)$	甲醇	726.51
$C_5H_{12}(g)$	正戊烷	3 536.1	$CH_4(g)$	甲烷	890.31
$(C_3H_5)_2O(l)$	二乙醚	2 751.1	$HCHO(g)$	甲醛	570.78
$(CH_3)_2CO(l)$	丙酮	1 790.4	$HCOOCH_3(l)$	甲酸甲酯	979.5
$(CH_3CO)_2O(l)$	乙酸酐	1 806.2	$HCOOH(l)$	甲酸	254.6
$(CH_2COOH)_2(s)$	丁二酸	1 491.0	$(NH_3)_2CO(s)$	尿素	6 31.66

附录十三　在无限稀释水溶液中离子的标准摩尔生成焓

（标准压力 $p^{\ominus}$ = 100kPa）

离　子	$\Delta_f H_m^{\ominus}(298K)/kJ \cdot mol^{-1}$	离　子	$\Delta_f H_m^{\ominus}(298K)/kJ \cdot mol^{-1}$
H^+	0	Br^-	−121.55
NH_4^+	−132.51	I^-	−55.19
Li^+	−278.49	S^{2-}	33.1
Na^+	−241.12	SO_3^{2-}	−635.5
K^+	−252.38	SO_4^{2-}	−909.27
Ag^+	105.579	HS^-	−17.6
Fe^{2+}	−89.1	HSO_3^-	−626.22
Fe^{3+}	−48.5	HSO_4^-	−887.34
Mg^{2+}	−466.85	NO_3^-	−205.0
Ca^{2+}	−542.83	PO_4^{3-}	−1 277.4
Sr^{2+}	−545.80	HPO_4^{2-}	−1 292.14
Ba^{2+}	−537.64	H_2PO_4	−1 296.29
Zn^{2+}	−153.89	CO_3^{2-}	−677.14
OH^-	−229.994	HCO_3^-	−691.99
F^-	−332.63	CH_3COO^-	−486.01
Cl^-	−167.159		

注：数据取自 Wagman D D 等制定，刘天和，赵梦月译. NBS 化学热力学性质表，SI 单位表示的无机物质和 C_1 与 C_2 有机物质选择值. 北京：中国标准出版社，1998

附录十四　物质的自由能函数

（标准压力 $p^{\ominus}=101.325\text{kPa}$）

物　质	$\dfrac{-[G_m^{\ominus}(T)-H_m^{\ominus}(0K)]/T}{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$					$\Delta H_m^{\ominus}(298.15K)$	$H_m^{\ominus}(298.15K)-H_m^{\ominus}(0K)$	$\Delta H_m^{\ominus}(0K)$
	298K	500K	1 000K	1 500K	2 000K	$kJ\cdot mol^{-1}$	$kJ\cdot mol^{-1}$	$kJ\cdot mol^{-1}$
Br(g)	154.14	164.89	179.28	187.82	193.97		6.197	112.93
Br_2(g)	212.76	230.08	254.39	269.07	279.62		9.728	35.02
Br_2(g)	104.6						13.556	0
C(石墨)	2.22	4.85	11.63	17.53	22.51		1.050	0
Cl(g)	144.06	155.06	170.25	179.20	185.52		6.272	119.41
Cl_2(g)	192.17	208.57	231.92	246.23	256.65		9.180	0
F(g)	136.77	148.16	163.43	172.21	178.41		6.519	77.0±4
F_2(g)	173.09	188.70	211.01	224.85	235.02		8.828	0
H(g)	93.81	104.56	118.99	127.40	133.39		6.197	215.98
H_2(g)	102.17	117.13	136.98	148.91	157.61		8.468	0
I(g)	159.91	170.62	185.06	193.47	199.49		6.197	107.15
I_2(g)	226.69	244.60	269.45	284.34	295.06		8.987	65.52
I_2(g)	71.88						13.196	0
N_2(g)	162.42	177.49	197.95	210.37	219.58		8.669	0
O_2(g)	175.98	191.13	212.13	225.14	234.72		8.660	0
S(斜方)	17.11	27.11					4.406	0
CO(g)	168.41	183.51	204.05	216.65	225.93	110.525	8.673	−113.81

续表

物　质	$-[G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)]/T$ / $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$					$\Delta H_m^\ominus(298.15K)$	$H_m^\ominus(298.15K)-H_m^\ominus(0K)$	$\Delta H_m^\ominus(0K)$
	298K	500K	1 000K	1 500K	2 000K	$kJ\cdot mol^{-1}$	$kJ\cdot mol^{-1}$	$kJ\cdot mol^{-1}$
$CO_2(g)$	182.26	199.45	226.40	244.68	258.80	−393.514	9.364	−393.17
$CS_2(g)$	202.00	221.92	253.17	273.80	289.11	115.269	10.669	114.60±8
$CH_4(g)$	152.55	170.50	199.37	221.08	238.91	−74.852	10.029	−66.90
$CH_3Cl(g)$	198.53	217.82	250.12	274.22		−82.0	10.414	−74.1
$CHCl_3(g)$	248.07	275.35	321.25	352.96		−100.42	14.184	−96
$CCl_4(g)$	251.67	285.01	340.62	376.39		−106.7	17.200	−104
$COCl_2(g)$	240.58	264.97	304.55	331.08	351.12	219.53	12.866	−217.82
$CH_3OH(g)$	201.38	222.34	257.65			−201.17	11.427	−190.25
$CH_2O(g)$	185.14	203.09	230.58	250.25	266.02	−115.9	10.012	−112.13
$HCOOH(g)$	212.21	232.63	267.73	293.59	314.39	−378.19	10.883	−370.91
$HCN(g)$	170.79	187.65	213.43	230.75	243.97	130.5	9.25	130.1
$C_2H_2(g)$	167.28	186.23	217.61	239.45	256.60	226.73	10.008	227.32
$C_2H_4(g)$	184.01	203.93	239.70	267.52	290.62	52.30	10.565	60.75
$C_2H_6(g)$	189.41	212.42	255.68	290.62		−84.68	11.950	−69.12
$C_2H_5OH(g)$	235.14	262.84	314.97	356.27		−236.92	14.18	−219.28
$CH_3CHO(g)$	221.12	245.48	288.82			−165.98	12.845	−155.44
$CH_3COOH(g)$	236.40	264.60	317.65	357.10		−434.3	13.81	−420.5
$C_3H_6(g)$	221.54	248.19	299.45	340.70		20.42	13.544	35.44
$C_3H_8(g)$	220.62	250.25	310.03	359.24		−103.85	14.694	−81.50
$(CH_3)_2CO(g)$	240.37	272.09	331.46	378.82		216.40	16.272	−199.74
正-$C_4H_{10}(g)$	244.93	284.14	362.33	426.56		−126.15	19.435	−99.04
异-$C_4H_{10}(g)$	234.64	271.94	348.86	412.71		−134.52	17.891	−105.86
正-$C_5H_{12}(g)$	269.95	317.73	413.67	492.54		−146.44	13.162	−113.93

续表

物　质	$-[G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)]/T$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$					$\Delta H_m^\ominus(298.15K)$	$H_m^\ominus(298.15K)-H_m^\ominus(0K)$	$\Delta H_m^\ominus(0K)$
	298K	500K	1 000K	1 500K	2 000K	$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$
异-$C_5H_{12}(g)$	269.28	314.97	409.86	488.61		-154.47	12.083	-120.54
$C_6H_6(g)$	221.46	252.04	320.37	378.44		82.93	14.230	100.42
环-$C_6H_{12}(g)$	238.78	277.78	371.29	455.2		-123.14	17.728	-83.72
$Cl_2O(g)$	228.11	248.91	280.50	300.87		75.7	11.380	77.86
$ClO_2(g)$	215.10	234.72	264.72	284.30		104.6	10.782	107.07
$HF(g)$	144.85	159.79	179.91	191.92	200.62	-268.6	8.598	-268.6
$HCl(g)$	157.82	172.84	193.13	205.35	214.35	-92.312	8.640	-92.127
$HBr(g)$	169.58	184.60	204.97	217.41	226.53	-36.24	8.650	-33.9
$HI(g)$	177.44	192.51	213.02	225.57	234.82	25.9	8.659	28.0
$HClO(g)$	201.84	220.05	246.92	264.20	269.5		10.220	
$PCl_3(g)$	258.05	288.22	335.09			-278.7	16.07	-275.8
$H_2O(g)$	155.56	172.80	196.74	211.76	223.14	-241.885	9.910	-238.993
$H_2O_2(g)$	196.49	216.45	247.54	269.01		-136.14	10.84	-129.90
$H_2S(g)$	172.30	189.75	214.65	230.84	243.1	-20.151	9.981	16.36
$NH_3(g)$	158.99	176.94	203.52	221.93	236.70	-46.20	9.92	-39.21
$NO(g)$	179.87	195.69	217.03	230.01	239.55	90.40	9.182	89.89
$N_2O(g)$	187.86	205.53	233.36	252.23		81.57	9.588	85.00
$NO_2(g)$	205.86	224.32	252.06	270.27	284.08	33.861	10.316	36.33
$SO_2(g)$	212.68	231.77	260.64	279.64	293.8	-296.97	10.542	-294.46
$SO_2(g)$	217.16	239.13	276.54	302.99	322.7	-395.27	11.59	-389.46

附录十五 25℃时水溶液中一些电极的标准电极电势

（标准压力 $p^{\ominus}=100\text{kPa}$）

电 极	电极反应	$\phi^{\ominus}$/V
第一类电极		
$Li^{+}\|Li$	$Li^{+}+e^{-}\rightleftharpoons Li$	−3.045
$K^{+}\|K$	$K^{+}+e^{-}\rightleftharpoons K$	−2.924
$Ba^{2+}\|Ba$	$Ba^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Ba$	−2.90
$Ca^{2+}\|Ca$	$Ca^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Ca$	−2.76
$Na^{+}\|Na$	$Na^{+}+e^{-}\rightleftharpoons Na$	−2.711 1
$Mg^{2+}\|Mg$	$Mg^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Mg$	−2.375
$H_2O,OH^{-}\|H_2(g)\|Pt$	$2H_2O+2e^{-}\rightleftharpoons H_2(g)+2OH$	−0.8277
$Zn^{2+}\|Zn$	$Zn^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Zn$	−0.763 0
$Cr^{3+}\|Cr$	$Cr^{3+}+3e^{-}\rightleftharpoons Cr$	−0.74
$Cd^{2+}\|Cd$	$Cd^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Cd$	−0.402 8
$Co^{2+}\|Co$	$Co^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Co$	0.28
$Ni^{2+}\|Ni$	$Ni^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Ni$	−0.23
$Sn^{2+}\|Sn$	$Sn^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Sn$	−0.136 6
$Pb^{2+}\|Pb$	$Pb^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Pb$	−0.126 5
$Fe^{3+}\|Fe$	$Fe^{3+}+3e^{-}\rightleftharpoons Fe$	−0.036
$H^{+}\|H_2(g)\|Pt$	$2H^{+}+2e^{-}\rightleftharpoons H_2(g)$	0.000 0
$Cu^{2+}\|Cu$	$Cu^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Cu$	+0.340 0
$H_2O,OH^{-}\|O_2(g)\|Pt$	$O_2(g)+2H_2O+4e^{-}\rightleftharpoons 4OH^{-}$	+0.401
$Cu^{+}\|Cu$	$Cu^{+}+e^{-}\rightleftharpoons Cu$	+0.522
$I^{-}\|I_2(s)\|Pt$	$I_2(s)+2e^{-}\rightleftharpoons 2I^{-}$	+0.535
$Hg_2^{2+}\|Hg$	$Hg_2^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons 2Hg$	+0.795 9
$Ag^{+}\|Ag$	$Ag^{+}+e^{-}\rightleftharpoons Ag$	+0.799 4
$Hg^{2+}\|Hg$	$Hg^{2+}+2e^{-}\rightleftharpoons Hg$	+0.851
$Br^{-}\|Br_2(l)\|Pt$	$Br_2(l)+2e^{-}\rightleftharpoons 2Br^{-}$	+1.065
$H_2O,H^{+}\|O_2(g)\|Pt$	$O_2(g)+4H^{+}+4e^{-}\rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229
$Cl^{-}\|Cl_2(g)\|Pt$	$Cl_2(g)+2e^{-}\rightleftharpoons 2Cl^{-}$	+1.358 0

续表

电　极	电极反应	$\phi^{\ominus}$/V
第一类电极		
Au^{+}|Au	$Au^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Au$	+1.68
F^{-}|$F_2(g)$|Pt	$F_2(g) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2F^{-}$	+2.87
第二类电极		
SO_4^{2-}|$PbSO_4(s)$|Pb	$PbSO_4(s) + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	−0.356
I^{-}|AgI(s)|Ag	$AgI(s) + e^{-} \rightleftharpoons Ag + I^{-}$	−0.152 1
Br^{-}|AgBr(s)|Ag	$AgBr(s) + e^{-} \rightleftharpoons Ag + Br^{-}$	+0.071 1
Cl^{-}|AgCl(s)|Ag	$AgCl(s) + e^{-} \rightleftharpoons Ag + Cl^{-}$	+0.222 1
氧化还原电极		
Cr^{3+},Cr^{2+}|Pt	$Cr^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0.41
Sn^{4+},Sn^{2+}|Pt	$Sn^{4+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.15
Cu^{2+},Cu^{+}|Pt	$Cu^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}$	+0.158
H^{+},醌,氢醌|Pt	$C_6H_4O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0.699 3
Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt	$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.770
Tl^{3+},Tl^{+}|Pt	$Tl^{3+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Tl^{+}$	+1.247
Ce^{4+},Ce^{3+}|Pt	$Ce^{4+} + e^{-} \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1.61
Co^{3+},Co^{2+}|Pt	$Co^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1.808

注:数据取自 Handbook of Chemistry and Physics,61st,1980－1981。

［Ｇｅｎｅｒａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝近代物理化学　（上册）　第三版
作者＝
页数＝４１０
ＳＳ号＝１１４１３３２６
出版日期＝

封面
书名
版权
前言
目录
正文